

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain JAEGLÉ

Maître Assistant à la Faculté des Sciences d'Orsay

XXXXXXXXXXXX

APPLICATION DES PHENOMENES DE DIFFRACTION DES ELECTRONS
A LA MESURE DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES DE DIFFUSION
ET A L'ETUDE DES EFFETS DUS A LA LIAISON CHIMIQUE
DANS LES MOLECULES

Soutenue le 30 Octobre 1970

devant la Commission d'Examen

MM. M. ROUAULT

Président

J. FRIEDEL

C. TAVARD

Examineurs

Mme M. ROUX

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain JAEGLE

Maître Assistant à la Faculté des Sciences d'Orsay

XXXXXXXXXXXX

APPLICATION DES PHENOMENES DE DIFFRACTION DES ELECTRONS
A LA MESURE DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES DE DIFFUSION
ET A L'ETUDE DES EFFETS DUS A LA LIAISON CHIMIQUE
DANS LES MOLECULES

Soutenue le 30 Octobre 1970

devant la Commission d'Examen

MM. M. ROUAULT

Président

J. FRIEDEL

C. TAVARD

Examineurs

Mme M. ROUX



C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime à Monsieur le Professeur M. ROUAULT ma profonde gratitude . Après m'avoir accueilli dans le laboratoire qu'il dirige , il m'a orienté vers ces recherches et les a suivies avec le plus grand intérêt , me guidant dans mon travail par ses conseils éclairés .

Je suis également très reconnaissant à Monsieur le Professeur C. TAVARD , qui m'a apporté avec son amitié , de nombreux conseils tant sur le plan théorique que pour la rédaction de ce manuscrit .

Je remercie Monsieur le Professeur J. FRIEDEL , le Dr. M. ROUX , Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu examiner mon travail et accepter de faire partie de mon Jury de thèse .

Je tiens à souligner que ce travail a pu être mené à bien grâce à la fructueuse collaboration des membres de l'équipe :

A A. DUGUET pour sa participation à l'ensemble du travail et plus particulièrement à l'élaboration des programmes .

A D. GEOFFROY pour sa part active dans l'expérimentation et à

R. BOUCHARD pour son aide dans l'analyse des clichés , je leur exprime toute ma reconnaissance et mon amitié .

Je remercie le Dr. M. CORNILLE , Mme M. BREDIMAS pour les fructueuses discussions que nous eues .

Que tous les membres du laboratoire de Diffraction Electronique trouvent ici l'expression de mes sentiments amicaux .

Je suis également reconnaissant à M. BUHLER pour ses conseils et la réalisation du piège à hélium liquide .

Je remercie les Professeurs R.A. BONHAM , M. FINK , D.A. KOHL , K. KUCHITSU pour les résultats qu'ils m'ont communiqués avant leur publication .

L'exécution de ce mémoire est due à Madame J. COSTANZO qui a dactylographié le texte et à Madame MOREAU qui a assuré sa reproduction je les remercie beaucoup pour la qualité de leur travail .

Enfin je veux surtout remercier ma femme pour sa compréhension et le soutien moral qu'elle m'a apporté durant ce travail .

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Pages
<u>I N T R O D U C T I O N</u>	1
<u>CHAPITRE I : Rappels sur la théorie des collisions</u>	
1. Description d'une "expérience" de diffusion	6
2. Sections efficaces de diffusion	8
3. Diffusion par un centre de force	9
4. Diffusion par une cible moléculaire	15
5. Diffusion élastique , inélastique et totale	20
6. Approximation de Morse	21
7. Modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest	25
8. Calcul de l'intensité diffractée dans l'approximation Debye-Ehrenfest	28
9. Energie de liaison de la molécule	30
10. Fonction $\Delta G(s) = s^4 [I_T(s) - I_{D.E}(s)]$	35
<u>CHAPITRE II : Dispositif expérimental - Expérimentation</u>	
1. Le diffractographe	38
2. Diffusion parasite	46
3. Corrections - Etalonnages	54
4. Analyse des clichés	62
<u>CHAPITRE III : Résultats expérimentaux</u>	
1. Molécules diatomiques $H_2 - N_2 - O_2 - CO - NO$	71
2. Molécules polyatomiques $CO_2 - N_2O - C_2H_2 - NH_3$	86
3. Comparaison des intensités mesurées à celles calculées à partir d'une fonction d'onde moléculaire - NH_3	101
<u>CHAPITRE IV : Incertitudes sur les mesures</u>	102
<u>CONCLUSION</u>	107
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	109

I N T R O D U C T I O N

Les phénomènes de diffraction d'un faisceau d'électrons monocinétiques rapides par une cible formée d'atomes ou de molécules constituent une voie d'investigation particulièrement intéressante dans l'étude de la structure de la matière . Les expériences réalisées dans ce domaine , permirent de confirmer le concept d'onde associée à une particule introduit par L. de Broglie . L'aspect corpusculaire de la matière ne pourrait en effet expliquer les phénomènes de diffraction . Mais si les phénomènes de diffraction des électrons constituent une preuve expérimentale de l'aspect ondulatoire de la matière , ils dépendent en outre de la nature du système diffractant . L'interprétation des résultats obtenus à partir d'expériences de diffraction d'électrons est délicate , et seule une théorie quantique peut rendre compte de façon satisfaisante des interactions du faisceau incident d'électrons avec la cible .

Les phénomènes de diffraction dépendent de la distribution des noyaux dans la cible . Les premiers travaux réalisés dans cette voie ont donc naturellement porté sur la détermination des structures géométriques des molécules dans l'état gazeux . P. Debye (1,2) et P. Ehrenfest (3) sur le plan théorique et H. Mark et R. Wierl (4) sur le plan expérimental , ont été les pre-

miers à avoir entrepris une étude dans ce domaine . Les améliorations des techniques expérimentales et des possibilités de calcul offertes par les ordinateurs ont permis par la suite d'atteindre les paramètres structuraux avec une grande précision , ainsi que les caractéristiques vibrationnelles des molécules (5 à 11) .

Les phénomènes de diffraction dépendent en outre de la répartition des électrons dans la cible , d'une part de leur distribution par rapport aux noyaux (densité électronique) , d'autre part de leur arrangement relatif (effet dit de corrélation dans la position de ces électrons) . Des travaux théoriques et expérimentaux sur des atomes (12 à 19 ont été entrepris afin de discuter l'influence de la corrélation sur les intensités de diffraction. Dans la diffraction par les cibles moléculaires , à cet effet de corrélation se superpose un second effet , celui de la liaison chimique (ou encore de la distorsion dans les nuages électroniques des atomes constituants) .

Des travaux plus récents (20 à 30) ont montré qu'il était possible d'atteindre d'autres propriétés moléculaires à partir de la diffraction des électrons dans le domaine des petits angles . La distorsion du nuage électronique se produit en effet surtout dans les couches électroniques externes et doit donc se répercuter sur l'intensité aux petits angles de diffraction .

L'amélioration dans le calcul des fonctions d'onde a en effet permis d'entreprendre une étude théorique des phénomènes de diffraction des électrons pour quelques molécules simples . Il a été enfin montré (31) que les intensités de diffraction ainsi calculées pouvaient être reliées non seulement à la densité électronique du système diffractant mais aussi à d'autres grandeurs telles

que l'énergie potentielle de la molécule . Ce résultat s'avère particulièrement important dans la mesure où l'expérience peut être directement confrontée à un modèle " moléculaire " dont on sait aisément estimer l'énergie de liaison , notamment dans les cas où la qualité des fonctions d'onde moléculaires est insuffisante pour une confrontation des calculs d'intensités à l'expérience .

L'objet du travail que nous proposons ici est la mesure des sections efficaces différentielles totales (élastique et inélastique) de diffusion d'une série de petites molécules . Les mesures sont effectuées par une méthode photographique à partir de la diffusion d'électrons d'énergie 40 KeV par un jet moléculaire . Des mesures expérimentales , nous déduisons par référence aux intensités théoriques calculées à partir du modèle moléculaire de P. Debye et P. Ehrenfest , et sous certaines approximations , les effets dus à la liaison chimique et aux corrélations électroniques , (bien qu'il soit encore actuellement difficile d'atteindre ces derniers tant théoriquement qu'expérimentalement) . Une estimation de l'énergie de liaison des molécules découle de cette comparaison .

L'étude porte sur les molécules diatomiques H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO et polyatomiques CO_2 , N_2O , C_2H_2 , NH_3 . Certaines ont fait l'objet d'une étude similaire par d'autres auteurs (25,32,33) nous les avons reprises dans le but d'obtenir un élément de comparaison à nos mesures .

D'autre part , la diffraction des électrons par les gaz constitue un puissant outil d'investigation permettant de tester les fonctions d'onde atomiques ou moléculaires . Dans cette voie , pour la molécule NH_3 , les sections

efficaces différentielles mesurées sont comparées à celles calculées (31) à partir d'une fonction d'onde moléculaire (34) .

Pour mener à bien cette étude , il a été nécessaire de réaliser un piège refroidi à l'hélium liquide , d'apporter des améliorations d'appareillage afin de réduire au maximum la diffusion parasite et d'étalonner le diffractographe . L'étalonnage a été fait en comparant les intensités expérimentales de diffusion du néon aux intensités théoriques calculées à partir d'une fonction d'onde élaborée (35) .

Les principales causes d'incertutude dans la détermination de l'énergie de liaison sont discutées dans ce travail .

CHAPITRE - I

RAPPELS SUR LA THEORIE DES COLLISIONS

1. Description d'une "expérience" de diffusion
2. Sections efficaces de diffusion
3. Diffusion par un centre de force
 - 3.1 Equation de Schrödinger
 - 3.2 Méthode de l'équation intégrale
 - 3.3 Approximation de Born
4. Diffusion par une cible atomique ou moléculaire
 - 4.1 Equation de Schrödinger
 - 4.2 Méthode de l'équation intégrale
 - 4.3 Approximation de Born
5. Diffusion élastique , inélastique et totale
6. Approximation de Morse
7. Modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest
8. Calcul de l'intensité diffractée à partir du modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest
9. Energie de liaison de la molécule
10. Fonction $\Delta\sigma(s) = s^4 [I_T(s) - I_{D.E.}(s)]$.

CHAPITRE - I

RAPPELS SUR LA THEORIE DES COLLISIONS

1. Description d'une "expérience" de diffusion

La théorie des collisions permet d'expliquer les phénomènes de diffraction des électrons par les gaz . Elle consiste à décrire l'interaction de deux systèmes (un faisceau d'électrons incidents et une cible constituée par des atomes ou des molécules) . Ces systèmes initialement isolés et dans des états quantiques déterminés sont mis en présence et interagissent mutuellement . Ils peuvent alors évoluer vers un état différent de leur état initial: modification éventuelle de l'état interne du système cible ; changement d'énergie ou de direction de propagation de l'électron incident . Après la collision les systèmes initiaux n'interagissent plus et donnent naissance à deux nouveaux systèmes isolés . L'électron incident ainsi diffusé (tous les électrons incidents ne sont pas généralement diffusés) arrive sur un détecteur dont la réponse nous permet de déterminer l'état interne initial de la cible , connaissant la forme du potentiel d'interaction entre les deux systèmes .

Une expérience de diffusion d'un faisceau d'électrons par une cible atomique ou moléculaire se caractérise donc , dans le temps , par les trois phases distinctes suivantes :

- a) La phase initiale correspondant à la préparation des états initiaux , à savoir : la production du faisceau d'électrons monocinétiques par émission thermoélectronique et accélération par un champ électrique ; la production

de la cible atomique ou moléculaire à partir d'un jet de gaz .

- b) La phase intermédiaire correspondant à l'interaction entre les deux systèmes .
- c) La phase finale correspondant à la formation des états finaux . L'un des deux nouveaux systèmes isolés (électrons diffusés) se propage jusqu'au détecteur .

Le traitement physiquement satisfaisant de la collision , qui prend place dans la phase intermédiaire (b) , consiste à décrire le comportement des deux systèmes en termes de paquets d'onde , dont l'extension spatiale tend vers l'infini (particules monocinétiques) . Sans développer la théorie complète , nous admettrons pour la suite de la discussion que l'électron incident peut être décrit par une onde plane : $\exp (i \vec{k} \vec{r})$, et pour simplifier , que le centre de gravité de la cible est au repos . Ceci conduit à alléger les calculs et peut être rigoureusement justifié (cf , par exemple l'ouvrage de Goldberger et Watson 36) .

Lors de la collision électron-molécule , nous nous placerons à l'approximation de Born-Oppenheimer , pour laquelle les mouvements électroniques peuvent être séparés des mouvements nucléaires . Nous supposerons la géométrie de la cible invariante , ou encore que les masses des noyaux sont très grandes comparées à celle de l'électron . Ceci permet de simplifier l'écriture des fonctions d'onde , en omettant la partie nucléaire de ces fonctions. (Les effets de vibration-rotation peuvent sans peine être réintroduits en fin de calcul) . Nous utiliserons un système de coordonnées lié au centre de masse de la particule .

2. Sections efficaces de diffusion

En l'absence d'interaction la particule incidente reste décrite par une onde plane : $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ (de densité 1 et de densité de courant $\hbar k/m$) .

Lorsque la particule incidente est diffusée par la cible , l'onde diffusée associée a le comportement radial d'une onde sphérique divergente que l'on peut écrire asymptotiquement ($r \rightarrow \infty$) comme $\frac{1}{r} \exp(i k r) f(\theta)$.

(onde de densité $|f(\theta)|^2 / r^2$ et de densité de courant $(\hbar k/m) (|f(\theta)|^2 / r^2)$)

Dans cette expression le terme $f(\theta)$ est appelé "amplitude de diffusion" , et a les dimensions d'une longueur . Remarquons qu'étant donné la symétrie du phénomène autour du vecteur d'onde $\vec{k}$, la variable angulaire φ (dans le système de coordonnées sphériques r, θ, φ , où l'on prend pour axe polaire la direction du vecteur $\vec{k}$ des électrons incidents) n'intervient pas .

L'intensité $I(\theta)$, grandeur que nous mesurons , diffusée dans un angle solide $d\Omega$ peut se définir comme :

$$(2.1) \quad I(\theta) = \frac{N_0 I_0}{r^2} \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$$

où N_0 est le nombre de particules diffusantes

I_0 l'intensité du faisceau électronique incident

r la distance qui sépare la cible du détecteur

$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$, la section efficace différentielle de diffusion . Celle-ci représente le rapport du nombre d'électrons diffusés par unité de temps et par unité d'angle solide au nombre d'électrons qui arrivent sur la cible par unité de temps et par unité de surface du faisceau incident .

La considération des flux des particules incidentes et diffusées permet de montrer que

$$(2.2) \quad \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

La définition (2.1) montre que la mesure des sections efficaces différentielles $\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ se ramène à celle de l'intensité diffusée $I(\theta)$. (Le facteur de proportionnalité $\frac{N_e I_0}{2r}$ sera par la suite pris égal à l'unité dans un but de simplification).

La section efficace totale de diffusion s'obtient par intégration de l'équation (2.2)

$$(2.3) \quad \sigma = \int |f(\theta)|^2 d\Omega$$

$$= 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta$$

Le calcul des sections efficaces se ramène donc à celui de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$, la méthode de calcul est rappelée dans les paragraphes suivants 3 et 4.

3. Diffusion par un centre de force

3.1 Equation de Schrödinger

Considérons d'abord le cas d'un électron incident dans un potentiel $V(\vec{r})$ et supposons remplies les conditions : $r V(\vec{r}) \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow \infty$;

et $r^2 V(r) \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow 0$.

Soit m la masse de la particule incidente (électron monocinétique d'énergie $E_K = \hbar^2 k^2 / 2m$ (où k est le module du vecteur d'onde $\vec{k}$ de l'onde associée)). Nous avons indiqué au § 1 qu'il suffisait de représenter l'électron incident par une onde plane : $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$. Son comportement dans le potentiel $V(\vec{r})$ (indépendant dans le temps) est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$(3.1) \quad [\Delta + k^2 - U(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = 0$$

$$\text{avec } U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$$

Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre cette équation :

- a) La méthode des déphasages, dans le cas où V possède la symétrie sphérique (cf par exemple l'ouvrage de Mott et Massey 37)
- b) La méthode de l'équation intégrale, qui conduit à l'approximation de Born.

Dans ce dernier cas, on se propose de rechercher une fonction $\Psi(\vec{r})$ possédant pour les grandes valeurs de r , la forme asymptotique :

$$(3.2) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}) \sim \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{1}{r} \exp(i k r) f(\theta)$$

Sous cette forme , le premier terme représente bien l'onde plane associée à l'électron incident , et le second terme , l'onde sphérique divergente associée à l'électron diffusé dans une direction faisant l'angle θ avec la direction incidente , c'est à dire , entre les directions des vecteurs d'onde $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ des ondes incidente et diffusée (fig.1) . On a de plus $k = |\vec{k}| = |\vec{k}'|$, car l'électron incident ne peut perdre ou gagner de l'énergie dans la collision .

3.2 Méthode de l'équation intégrale

L'équation de Schrödinger (3.1) dont la solution asymptotique $\Psi(\vec{r})$ est donnée par la relation (3.2) admet , d'après la théorie générale des équations différentielles la solution

$$(3.3) \quad \Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}) - \int G(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d\vec{r}'$$

où $\Phi(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ est la solution de l'équation sans second membre

$$(3.4) \quad [\Delta + k^2] \Phi(\vec{r}) = 0$$

et $G(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de Green , solution de l'équation

$$(3.5) \quad [\Delta + k^2] G(\vec{r}, \vec{r}') = - \delta(\vec{r}, \vec{r}')$$

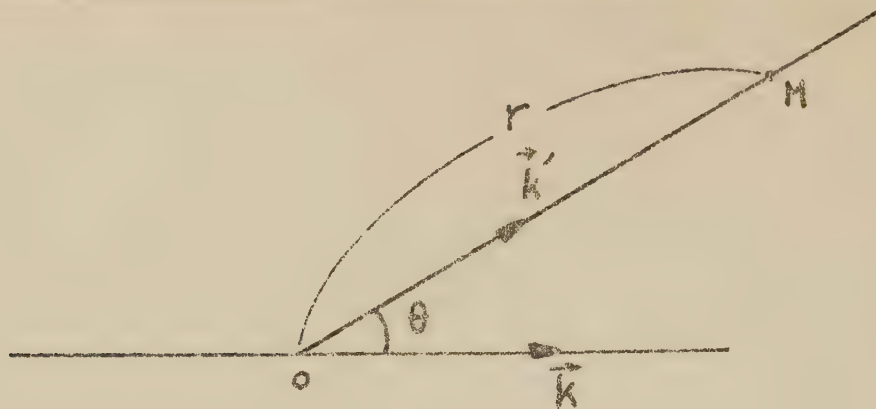


Fig. 1

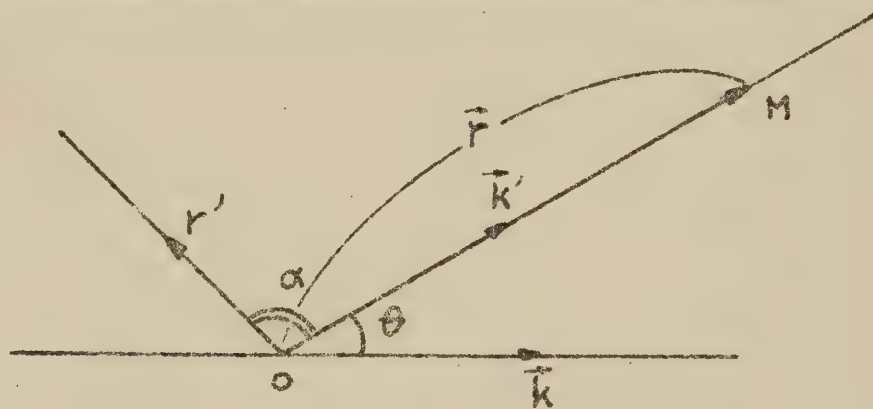


Fig. 2

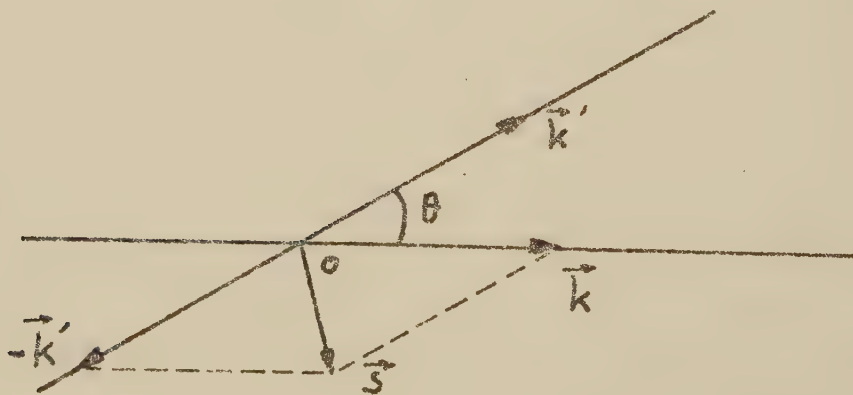


Fig. 3

qui compte tenu de la symétrie autour du vecteur $\vec{k}$ s'écrit :

$$(3.6) \quad G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i \vec{k} \cdot |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

D'où

$$(3.7) \quad \vec{\Psi}(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(i \vec{k} \cdot |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \vec{\Psi}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

Pour de grandes valeurs de r telles que $\vec{r}$ représentant la position du détecteur par rapport au centre diffusant (fig.2) est usuellement très supérieur à la portée du potentiel $U(\vec{r})$ on peut faire l'approximation :

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \simeq r - r' \cos \alpha$$

α étant l'angle formé par les directions $\vec{r}$ et $\vec{r}'$, c'est à dire par celles de $\vec{k}$ et $\vec{r}'$ (fig. 2)

$$\text{D'où } i \vec{k} \cdot |\vec{r} - \vec{r}'| \simeq i \vec{k} \cdot \vec{r} - i \vec{k} \cdot \vec{r}' \cos \alpha = i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}' \cdot \vec{r}')$$

Ainsi pour $r \rightarrow \infty$ le comportement asymptotique de $\vec{\Psi}(\vec{r})$ est

$$(3.8) \quad \vec{\Psi}(\vec{r}) \sim \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \times \frac{1}{4\pi} \int \exp(i \vec{k}' \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \vec{\Psi}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

L'identification avec l'équation (3.2) nous donne pour l'amplitude de diffusion $f(\theta)$ l'expression exacte :

$$(3.9) \quad f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i \vec{k}' \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') \vec{\Psi}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

3.3 L'approximation de Born

L'amplitude de diffusion ne peut donc être calculée que lorsque l'on connaît la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ exactement. Dans le cas où le second terme de l'équation (3.8) peut être considéré comme une correction faible au terme $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ décrivant l'onde associée à la particule incidente, le calcul peut être poursuivi par la méthode des perturbations. Nous pouvons alors obtenir une valeur approchée de $f(\theta)$ en remplaçant $\Psi(\vec{r}')$ dans l'intégrale de l'équation (3.9) par la fonction d'onde non perturbée $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}')$. (Cette approximation est généralement valable pour des particules incidentes rapides - voir par exemple l'ouvrage de Mott et Massey pour la justification des conditions de validité).

Le calcul conduit alors au premier ordre (approximation de Born (38)) à l'expression de l'amplitude de diffusion :

$$f^B(\theta) = \frac{1}{4\pi} \int \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'] U(\vec{r}') d\vec{r}'$$

$$(3.10) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}') U(\vec{r}') d\vec{r}'$$

où $\vec{s}$ représente le vecteur de diffusion (fig. 3)

$$|\vec{s}| = |\vec{k} - \vec{k}'| = 2k \sin(\theta/2) = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$$

L'intégrale peut être évaluée en prenant un système de coordonnées sphériques α, β, r ; l'axe α étant choisi suivant la direction du vecteur diffusion $\vec{s}$.

L'intégration conduit à :

$$(3.11) \quad f^B(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta \int_0^\pi \sin \alpha \, d\alpha \int_0^\infty \exp(i\vec{s}\vec{r}) U(\vec{r}) r^2 \, dr.$$

et si $V(\vec{r})$ (ou $U(\vec{r})$) a la symétrie sphérique (cas d'un atome)

$$(3.12) \quad f^B(\theta) = - \int_0^\infty U(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 \, dr$$

4. Diffusion par une cible atomique ou moléculaire

4.1 Equation de Schrödinger

Si nous n'avons plus un centre de force , mais une cible atomique ou moléculaire , l'électron incident peut éventuellement perdre ou gagner de l'énergie au cours de la collision . Celle-ci est dite alors inélastique ou superélastique (cette dernière éventualité ne se produisant que lorsque la cible est dans un état initial excité) . Le comportement de la cible ne peut plus être entièrement réduit à un potentiel $V(\vec{r})$ dans lequel se meut l'électron incident , il faut alors avoir recours à une approche différente .

Aux collisions élastiques , pour lesquelles la particule diffusée conserve son énergie initiale , correspond une section efficace de diffu-

sion élastique dont nous venons de décrire le calcul au paragraphe précédent. Aux collisions inélastiques, pour lesquelles la particule subit une variation d'énergie du fait d'un changement interne du système diffusant, correspond une section efficace de diffusion inélastique. La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ que nous écrirons $\Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_\mu)$ qui décrit le système isolé constitué par l'électron incident et ceux de la cible doit faire intervenir ces nouvelles possibilités.

Les modifications essentielles au traitement antérieur (§ 3) sont les suivantes :

a) Substituer à l'équation (3.1), la nouvelle équation

$$(4.1) \left[- \sum_{\mu=0}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} - \frac{e^2}{4\pi} \sum_{\mu=0}^N \left(\sum_i \frac{Z_i}{r_{i\mu}} - \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \right] \Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_\mu) = \left(\frac{\hbar^2 k_a^2}{2m} + E_a \right) \Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_\mu)$$

qui est l'équation de Schrödinger du système isolé, constitué par l'électron incident et la cible formée de N électrons et de noyaux de charge eZ_i .

b) Rechercher une solution dont le comportement asymptotique est de la forme

$$(4.2) \lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(r) \sim \exp(i \vec{k}_a \vec{r}_0) \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_\mu) + \left(\sum_b \right) \frac{\exp(i \vec{k}_b \vec{r}_0)}{r} f_{ba}(\theta) \Phi_b(r_1, r_\mu)$$

où l'électron recueilli par le détecteur est supposé être l'électron incident, et où l'on néglige délibérément l'échange entre l'électron

incident et un électron de la cible .

Dans cette expression :

$$k_b^2 = k_a^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_a - E_b)$$

f_{ba} représente l'amplitude de diffusion inélastique correspondant à la transition qui amène la cible de l'état initial Φ_a (en général l'état fondamental) à l'état final Φ_b .

et où $(\sum_b)$ indique que la somme est effectuée sur tous les états du spectre discret et continu de la cible compatibles avec l'énergie de l'électron incident $k_b > 0$. Un comportement asymptotique différent doit être envisagé (cf par exemple l'ouvrage de Goldberger et Watson 36) lorsqu'un échange se produit au cours de la collision entre l'électron incident et un électron de la cible .

Cet effet apparait comme négligeable pour des électrons incidents rapides .

Il a été notamment étudié par R.A. Bonham (39) . Pour ne pas alourdir les calculs , cet effet d'échange ne sera pas discuté ici .

4.1. Méthode de l'équation intégrale

Pour se ramener à la méthode développée au § 3 , nous écrirons l'équation (4.1) sous la forme :

$$(4.3) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_o + H + V \right] \Psi(\vec{r}_o, \vec{r}_\mu) = \left(\frac{\hbar^2 k_a^2}{2m} + E_a \right) \Psi(\vec{r}_o, \vec{r}_\mu)$$

où apparaît l'hamiltonien $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_o$ de l'électron incident ; celui H de la cible , tel que

$$(4.4) \quad H\phi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_\mu) = \left[\sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\mu - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \sum_{\mu=1}^N \left(\sum_i \frac{Z_i}{r_{i\mu}} - \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \right] \phi_b = E_b \phi_b$$

(où les fonctions propres $\phi_b(\vec{r}_\mu)$ orthonormées , associées aux valeurs propres E_b sont des solutions de cette équation)

et l'énergie potentielle d'interaction V entre les deux systèmes

$$(4.5) \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \left[\sum_i \frac{Z_i}{r_{oi}} - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{r_{o\mu}} \right]$$

Le calcul se poursuit en multipliant les deux membres de l'équation de Schrödinger par $\phi_b(\vec{r}_\mu)$ et en intégrant sur les variables d'espace et de spin des N électrons de la cible . Ceci donne

$$(4.6) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_o + k^2) + E_b - E_a \right] \langle \phi_b(\vec{r}_\mu) | \Psi(r_o, r_\mu) \rangle + \langle \phi_b(\vec{r}_\mu) | V | \Psi(r_o, r_\mu) \rangle = 0$$

Nous sommes donc ramenés à la résolution d'une équation identique à (3.1) dans laquelle il faut remplacer :

$$\Psi(\vec{r}) \text{ par } \langle \phi_b | \Psi \rangle$$

$$U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \text{ par } \frac{2m}{\hbar^2} \langle \phi_b | V | \Psi \rangle \text{ et}$$

$$k_a^2 \text{ par } k_b^2 = k_a^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_a - E_b), \text{ (le vecteur d'onde } \vec{k}_b \text{ étant substitué à}$$

$\vec{k}'$ on arrive ainsi à l'expression de l'amplitude de diffusion inélastique

$$(4.7) \quad f_{ba}(\theta) = -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \times \frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}'_b \cdot \vec{r}'_0) \langle \Phi_b(\vec{r}_\mu) | V(\vec{r}'_0, \vec{r}_\mu) | \Psi(\vec{r}'_0, \vec{r}_\mu) \rangle d\vec{r}'_0$$

4.3. Approximation de Born

Le calcul peut être comme précédemment poursuivi à l'approximation de Born (encore justifiée lorsque l'énergie de l'électron incident est grande devant l'énergie d'interaction) $V(\vec{r}'_0, \vec{r}_\mu)$ étant approximé par $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}'_0) \times \Phi_a(\vec{r}_\mu)$, ce qui donne finalement au premier ordre (approximation de Born)

$$(4.8) \quad f_{ba}^B(\theta) = -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \times \frac{1}{4\pi} \int \exp[i(\vec{k}'_a - \vec{k}'_b) \cdot \vec{r}'] \langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle d\vec{r}'$$

$$= -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \times \frac{1}{4\pi} \int \exp(i\vec{S}_{ab} \cdot \vec{r}') \langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle d\vec{r}'$$

où l'on voit par rapport à (3.10) apparaître la quantité $\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle$ se substituer à $U(\vec{r}')$.

Utilisant la formule de Bethe (40) et sa transformée de Fourier

$$(4.9) \quad \int \frac{\exp(i\vec{p} \cdot \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \frac{4\pi}{p^2} \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r})$$

$$(4.10) \quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\exp[i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] }{p^2} d\vec{p}$$

on aboutit à l'expression suivante :

$$(4.11) \quad f_{ba}(s) = \frac{2}{as^2} \left[\sum_i Z_i s_{ab} \exp(i \delta_{ab} r_i) - \langle \Phi_b | \exp(i s_{ab} r) | \Phi_a \rangle \right]$$

où a est le rayon de l'orbite fondamentale de Bohr ($a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$)

5. Diffusion élastique , inélastique et totale

La considération des flux des électrons incidents et diffusés permet d'écrire la section efficace différentielle de collision correspondant à la transition $a \rightarrow b$ pour l'état de la cible , sous la forme

$$(5.1) \quad \frac{d\sigma_{a \rightarrow b}(\theta)}{d\Omega} = \frac{k_b}{k_a} |f_{ba}|^2$$

En particulier pour une collision élastique

$$(5.2) \quad \frac{d\sigma_{el}(\theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{a \rightarrow a}(\theta)}{d\Omega} = |f_{aa}|^2$$

Dans les expériences usuelles de diffraction électronique , on utilise des détecteurs (plaque photographique , photomultiplicateur) qui ne dissocie pas les électrons d'énergies différentes et l'on mesure par conséquent la somme de toutes les contributions énergétiquement permises ($k_b > 0$) . On appelle section efficace différentielle totale de diffusion , la quantité

$$(5.3) \quad \frac{d\sigma_T(\theta)}{d\Omega} = \left[\sum_b \left(\right) \right] \frac{k_b}{k_a} \left| f_{ba} \right|^2$$

Il est commode d'introduire la notion de section efficace différentielle inélastique de diffusion .

$$(5.4) \quad \frac{d\sigma_{\text{inél}}(\theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_T(\theta)}{d\Omega} - \frac{d\sigma_{\text{él}}(\theta)}{d\Omega}$$

Lorsque la cible est un atome , on désigne conventionnellement par f l'amplitude de diffusion élastique f_{aa} et par S la section efficace différentielle inélastique . En négligeant encore le facteur de proportionnalité entre les intensités et les sections efficaces , nous pouvons considérer que les expressions précédentes représentent respectivement les intensités de diffusion élastique , totale et inélastique .

6. Approximation de Morse

La sommation peut être difficilement effectuée du fait que les fonctions d'onde Φ_b décrivant les états excités de la cible sont connues avec une précision médiocre (à l'exception du cas de l'atome d'hydrogène) . Par contre , la fonction d'onde Φ_a décrivant l'état fondamental peut être usuellement déterminée de façon satisfaisante . Conformément à l'approximation de Waller et Hartree pour les RX (41) , on admet qu'en diffraction électronique , les seules transitions qui contribuent de manière appréciable à l'intensité sont celles pour lesquelles $E_b \simeq E_a$ et par conséquent $k_b \simeq k_a$ (spécialement pour

des électrons rapides tels que $\frac{k_a^2}{2} \gg E_a$. Ceci revient à admettre que le transfert d'impulsion $|\vec{s}| \ll k_a$, approximation raisonnable aux petits angles . Nous poserons donc $k_b = k_a$ et étendrons la sommation à tous les états possibles de la cible (c'est l'approximation de Morse) . En utilisant la relation de fermeture $\sum_b |\Phi_b\rangle \langle \Phi_b| = 1$ on obtient l'expression donnant l'intensité totale de diffraction qui constitue la formule de Morse (42) .

$$\begin{aligned}
 (6.1) \quad I_T(s) = & \frac{1}{s^4} \langle \Phi_a | \sum_i \sum_j Z_i Z_j \exp \left[i \vec{s} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \\
 & - \sum_i \sum_\mu Z_i \left\{ \exp \left[i \vec{s} (\vec{r}_i - \vec{r}_\mu) \right] + \exp \left[i \vec{s} (\vec{r}_\mu - \vec{r}_i) \right] \right\} \\
 & + \sum_{\mu \neq \nu} \exp \left[i \vec{s} (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu) \right] \Phi_a \rangle
 \end{aligned}$$

L'approximation de Morse ne se révèle justifiée (43) que pour des angles de diffusion θ inférieurs à 45° . Elle présente deux avantages particulièrement intéressants :

a) celui de ramener les calculs à la seule connaissance de l'état fondamental

Φ_a de la cible

b) celui d'utiliser le paramètre (universel) de diffusion s (dans l'expression de f_{ba} et sous cette approximation :

$$\vec{s}_{ab} = \vec{k}_a - \vec{k}_b \rightarrow \vec{s} \text{ lorsque } \vec{k}_b \rightarrow \vec{k}')$$

Pour la transition $a \rightarrow a$ nous obtenons l'intensité élastique :

$$(6.2) \quad I_{\text{él}}(s) = \frac{1}{s^4} \langle \Phi_a | \sum_i \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}_i) - \sum_{\mu=1}^N \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}_\mu) | \Phi_a \rangle$$

Les expressions (6.1) et (6.2) peuvent être transformées de manière à faire apparaître les densités électroniques des deux premiers ordres pour l'état fondamental du système diffusant $\rho(\vec{r})$ et $\rho_c(\vec{r})$ (cette dernière représentant la probabilité de trouver deux électrons distants de r dans la cible) définies par :

$$(6.3) \quad \rho(\vec{r}) = \langle \Phi_a | \sum_{\mu=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_\mu) | \Phi_a \rangle$$

$$(6.4) \quad \rho_c(\vec{r}) = \langle \Phi_a | \sum_{\mu \neq \nu} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\mu + \vec{r}_\nu) | \Phi_a \rangle$$

On obtient alors pour les intensités $I_T(s)$ et $I_{\text{él}}(s)$, les expressions

$$(6.5) \quad I_T(s) = \frac{1}{s^4} \left\{ \sum_i \sum_j \exp[i \vec{s} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right. \\ \left. - 2 \sum_i Z_i \int \rho(\vec{r}) \left\{ \exp[i \vec{s} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r})] + \exp[i \vec{s} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)] \right\} d\vec{r} \right. \\ \left. + N + \int \rho_c(\vec{r}) \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right\}$$

et

$$(6.6) \quad I_{\text{él}}(s) = \frac{1}{s^4} \left| \sum_i Z_i \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}_i) - \int \rho(\vec{r}) \exp(i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2$$

Les relations (6.1), (6.2), (6.5) et (6.6) représentent les intensités diffractées par une "particule" isolée, d'orientation donnée. La cible étant constituée d'atomes ou de molécules libres, séparés par des distances que

nous pouvons supposer réparties au hasard et dont les orientations par rapport à la direction du faisceau incident sont distribuées de façon isotrope, les intensités de diffraction s'obtiendront en calculant les valeurs moyennes des expressions précédentes sur l'ensemble des orientations du vecteur de diffraction $\vec{s}$.

On obtient pour l'intensité totale moyenne, la relation

$$(6.7) \langle s^4 I_T(s) \rangle = \sum_i Z_i^2 + N \sum_{i \neq j} Z_i Z_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} - 2 \sum_i \langle \Phi_a \left| \sum_{\mu} \frac{\sin sr_{i\mu}}{sr_{i\mu}} \right| \Phi_a \rangle$$

$$+ \langle \Phi_a \left| \sum_{\mu \neq \nu} \frac{\sin sr_{\mu\nu}}{sr_{\mu\nu}} \right| \Phi_a \rangle$$

On voit que $\langle s^4 I_T(s) \rangle$ a pour comportement asymptotique (grands s)

$$\langle s^4 I_T(s) \rangle \rightarrow N + \sum_i Z_i^2$$

C. Tavares (47) à partir de l'identité $\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} ds = \frac{1}{r}$ a établi une relation reliant l'intensité totale moyenne de diffraction à l'énergie potentielle totale moyenne du système diffractant, cette dernière grandeur étant liée par ailleurs à l'énergie totale par l'intermédiaire du théorème du viriel. Cette relation s'écrit :

$$(6.8) \quad \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[\langle s^4 I_T(s) \rangle - N - \sum_i Z_i^2 \right] ds =$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \langle \Phi_a \left| \sum_{i < j} Z_i Z_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} - \sum_i \sum_{\mu} \frac{\sin sr_{i\mu}}{sr_{i\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{\sin sr_{\mu\nu}}{sr_{\mu\nu}} \right| \Phi_a \rangle$$

$$= \langle \Phi_a \left| \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{\mu} \frac{Z_i}{r_{i\mu}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \Phi_a \rangle = \bar{U} = 2E_a$$

Cette relation permet à partir d'une expérience de diffraction de mesurer l'énergie de liaison d'une molécule , cette question sera traitée au paragraphe 9 . Il est cependant plus commode , pour des raisons que nous exposerons plus loin , d'utiliser un artifice qui permet d'évaluer l'énergie de liaison . Cet artifice consiste à utiliser un modèle moléculaire proposé par Debye et Ehrenfest .

7. Modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest

L'étude de certaines grandeurs nécessite la connaissance de fonctions d'onde moléculaires . Ces fonctions se révèlent actuellement insuffisamment précises en raison des difficultés de calcul ainsi que celles soulevées par le traitement des corrélations électroniques et des effets relativistes . L'étude des grandeurs associées aux densités électroniques (telles par exemple , que $I_T(s)$ et $I_{el}(s)$ est facilitée en prenant pour la molécule un modèle décrit par Debye et Ehrenfest . (Ce modèle est souvent désigné dans la littérature sous le vocable de modèle des atomes indépendants) . Selon les auteurs , il consiste à considérer la molécule comme constituée d'un ensemble d'atomes indépendants , pris dans un état de symétrie sphérique , et séparés par les distances internucléaires . Ceci revient en terme de densité à représenter la densité électronique moléculaire par la juxtaposition des densités électroniques sans modification des répartitions de charges , donc ne tenant pas compte des effets de distorsion du nuage électronique dus à la liaison chimique . La définition de ce modèle permet d'approximer les intensités élastique , inélastique

et totale de la diffraction des électrons sous la forme :

$$(7.1) \quad s^4 I_{\text{él}}(s) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}}$$

$$(7.2) \quad s^4 I_{\text{inél}}(s) = \sum_{j=1}^n S_j(s)$$

$$(7.3) \quad s^4 I_T(s) = s^4 \left[I_{\text{él}}(s) + I_{\text{inél}}(s) \right]$$

où $f_j(s)$, $S_j(s)$, sont respectivement l'amplitude de diffusion élastique et le facteur de diffusion inélastique de l'atome j considéré dans un état de symétrie sphérique. (définis précédemment § 5)

R_{ij} est la distance des atomes i et j dans leur position d'équilibre

$R_{ij} = |\vec{R}_{ij}| = |\vec{R}_j - \vec{R}_i|$. Les sommes sont étendues à l'ensemble des n atomes qui constitue la molécule. La définition du modèle de Debye et Ehrenfest

permet ainsi le calcul approché des grandeurs monoélectriques. La différence entre le calcul d'une de ces grandeurs et la mesure expérimentale correspondante donnera une description satisfaisante de la représentation de l'effet de liaison sur cette grandeur monoélectrique. Tel est le cas de la fonction

Δ de M. Roux et R. Daudel (44 - 45) qui représente la différence entre la densité électronique moléculaire et la densité électronique associée au modèle de Debye et Ehrenfest. Comme l'a montré C. Tavard (46) cette définition du modèle est incomplète. Elle laisse un arbitraire dans le calcul des grandeurs biélectroniques, telles que les intensités de diffraction où l'énergie associée. C. Tavard définit le modèle de Debye et Ehrenfest d'une molécule à N électrons

par la fonction d'onde

$$(7.4) \quad \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}) = \prod_{j=1}^n \Psi_j(\vec{r}_1 - \vec{R}_j \dots \vec{r}_{N_j} - \vec{R}_j)$$

où Ψ_j représente la fonction d'onde de l'atome j considéré dans un état de symétrie sphérique, avec $\sum_{j=1}^n N_j = N$

et R_j coordonnée de l'atome j

Avec cette définition, les densités électroniques $\rho(\vec{r})$ et $\rho_c(\vec{r})$ s'écrivent:

$$(7.5) \quad \rho(\vec{r}) = \langle \Psi \left| \sum_{\mu=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\mu}) \right| \Psi \rangle = \sum_{k=1}^n \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_k)$$

résultat conforme à la définition de la densité électronique du modèle de Debye et Ehrenfest, et

$$(7.6) \quad \rho_c(\vec{r}) = \langle \Psi \left| \sum_{\mu \neq \nu} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\mu} + \vec{r}_{\nu}) \right| \Psi \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^n \rho_{ck}(\vec{r}) + \sum_{k \neq l} \int d\vec{r}' \rho_k(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{R}_k) \rho_l(\vec{r}' - \vec{R}_l)$$

résultat qui représente dans ce modèle la probabilité de trouver deux électrons distants de r dans la molécule. En introduisant les valeurs de $\rho(\vec{r})$ et $\rho_c(\vec{r})$ dans les expressions de $I_{él}(s)$ et $I_{inél}(s)$ on obtient

$$(7.7) \quad s^4 I_{él}(s) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}}$$

$$(7.8) \quad s^4 I_{\text{inél}}(s) = \sum_i \left[N_i + \int d\vec{r} \frac{\sin sr}{sr} \rho_{ic}(r) - \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho_i(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{R}_i) \rho_i(\vec{r}' - \vec{R}_j) \right]$$

$$= \sum_i S_i$$

on peut ainsi définir l'énergie associée au modèle de Debye-Ehrenfest par $E = T + U$ où T est l'énergie cinétique, somme des énergies cinétiques des atomes constitutants : $T = \sum_i T_i$; et U l'énergie potentielle, qui s'écrit en utilisant la relation (6.8) soit :

$$(7.9) \quad U = \sum_i U_i + \frac{1}{\pi} \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}} ds$$

On voit que le modèle de Debye et Ehrenfest ne satisfait pas au théorème du viriel pour lequel on aurait $E = T + U = \sum_i T_i + \sum_i U_i$

Le second terme de l'expression (7.9) représente l'énergie de liaison du modèle de Debye et Ehrenfest

Calcul de l'intensité diffractée à partir du modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest

L'intensité totale $I_T(s)$ diffractée par une molécule s'exprime par la relation (7.3)

$$s^4 I_T(s) = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}} + \sum_i S_i$$

où R_{ij} est la distance d'équilibre qui sépare les atomes i et j .

Si nous voulons tenir compte des vibrations, il est nécessaire de faire intervenir une fonction $P(R)$ qui marque la probabilité de trouver une distance interatomique comprise entre R_{ij} et $R_{ij} + dR_{ij}$. Karle (9) a proposé une fonction de probabilité décrivant les vibrations harmoniques suivant les directions des liaisons ij , à savoir :

$$(8.1) \quad P(R) = \exp (-\langle l_{ij}^2 \rangle s^2 / 2)$$

où $\langle l_{ij}^2 \rangle^{1/2}$ représente l'amplitude de vibration moyenne suivant la direction de la liaison $i-j$.

Y. Morino et E. Hirota (10) ont proposé une autre fonction de probabilité qui tient compte des vibrations perpendiculaires à la liaison $i-j$.

On note que l'effet de vibrations est surtout sensible aux valeurs élevées du paramètre s . Ainsi tenant compte des vibrations on aboutit à la relation donnant l'intensité totale.

$$(8.2) \quad s^4 I_T(s) = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}} \exp (-\langle l_{ij}^2 \rangle s^2 / 2) + \sum_i S_i$$

Cox et Bonham (16) dans le but d'obtenir une description plus précise de la diffusion élastique, ont utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger (3.1) la méthode des ondes partielles (P W). L'amplitude de diffusion est alors donnée par la relation

$$(8.3) \quad f^{P.W.}(\theta) = \frac{1}{2 i k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \exp (2i \eta_1 - 1) P_1(\cos \theta)$$

où η_1 représente le déphasage entre l'onde incidente et l'onde partielle relative à 1 .

On obtient alors pour l'intensité diffractée par une molécule la relation

$$(8.4) \quad s^4 I_T^{P.W.}(s) = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s R_{ij}}{s R_{ij}} \exp(-\langle l_{ij}^2 \rangle s^2 / 2) \cos(\eta_i - \eta_j) + \sum_i S_i$$

Ainsi , afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs nous avons calculé pour chaque molécule les intensités diffractées $I_T^B(s)$ en prenant les facteurs de diffusion élastique calculés par C. Tavard (18) (à partir des fonctions d'onde de Hartree-Fock-Clementi (48) et en utilisant la première approximation de Born) , et $I_T^{P.W.}(s)$ en prenant les facteurs de diffusion élastique calculés par Cox et Bonham (à partir des fonctions d'onde de Hartree-Fock-Clementi en utilisant la méthode des ondes partielles) . Dans les deux cas , les facteurs de diffusion inélastique S_i sont ceux calculés par C. Tavard (18) .

9. Energie de liaison de la molécule

L'énergie de liaison ΔE de la molécule s'exprime par la relation

$$(9.1) \quad \Delta E = E_M - \sum_{j=1}^n E_j$$

où E_M est l'énergie de la molécule , et E_j l'énergie du je atome libre constituant la molécule .

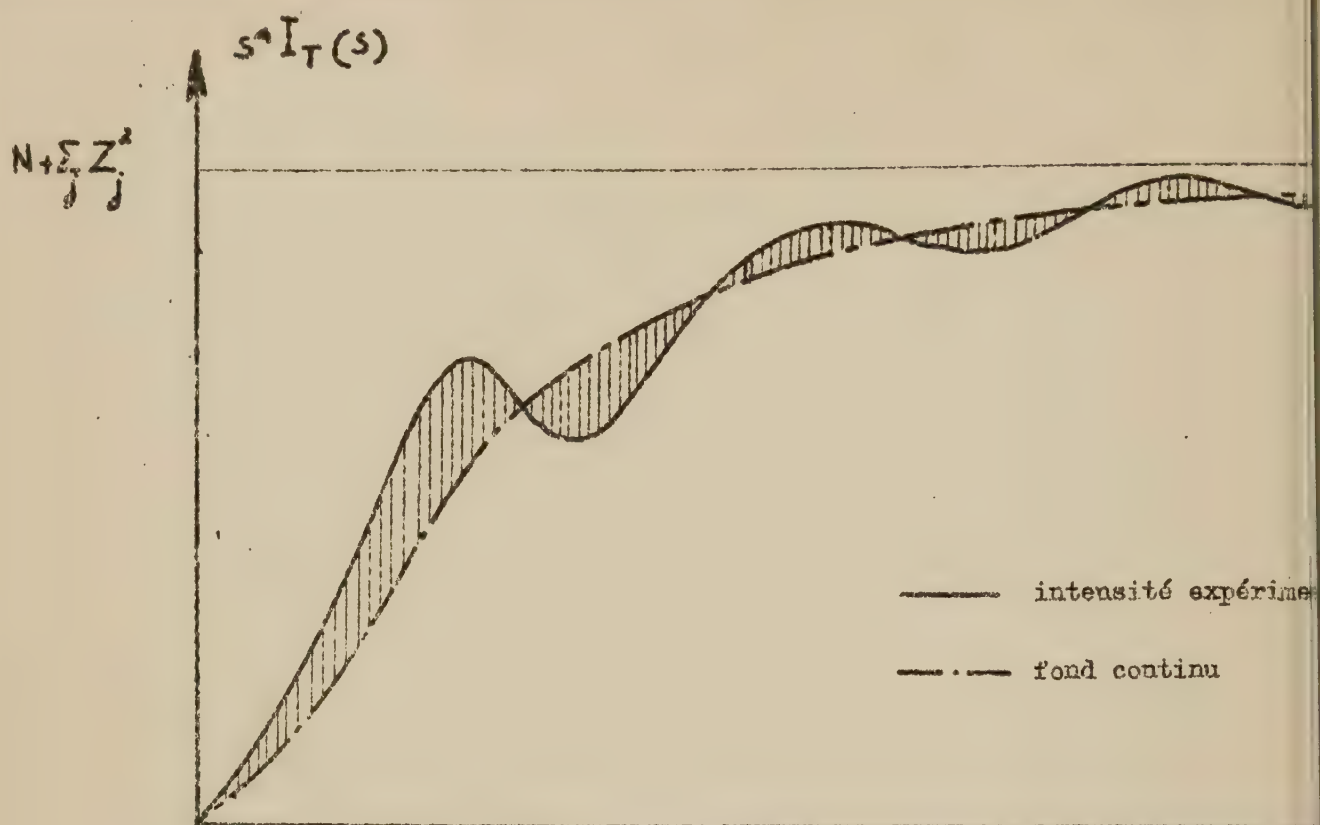


Fig. 4

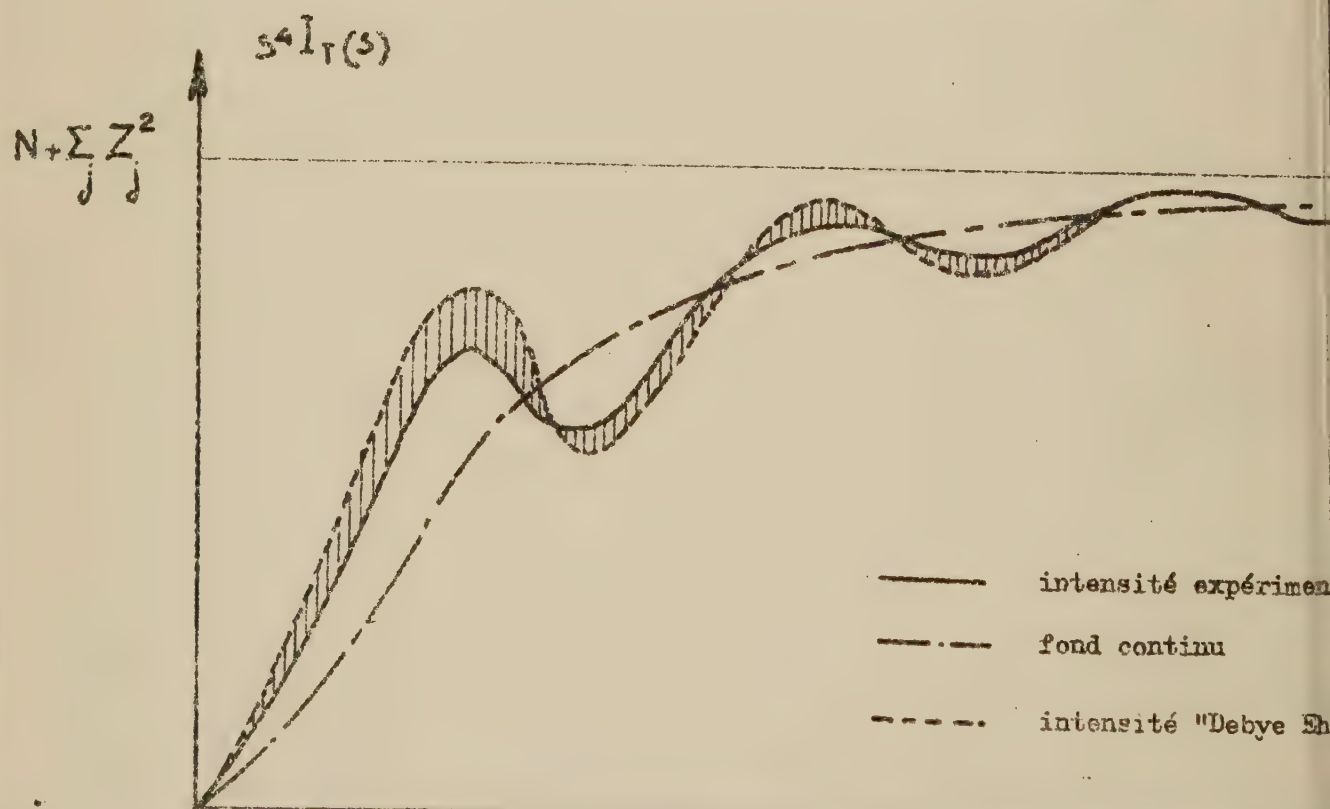


Fig. 5

La relation (6.8) entre l'intensité totale diffractée et l'énergie totale de la molécule permet une évaluation de l'énergie de liaison à partir des expériences de diffraction des électrons par les gaz . La relation (9.1) s'écrit (en omettant le signe $< \quad >$, et exprimant les diverses grandeurs dans le système d'unités atomiques de Hartree)

$$\begin{aligned}
 (9.2) \quad \Delta E &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left[s^4 I_T(s) - \sum_j I_{jT}(s) \right] ds \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left[s^4 I_T(s) - N - \sum_j Z_j^2 \right] ds - \frac{1}{2\pi} \sum_j \int_0^\infty \left[s^4 I_{jT}(s) - N_j - Z_j^2 \right] ds
 \end{aligned}$$

Si nous représentons graphiquement (fig. 4) la fonction $s^4 I_T$ (les oscillations , anneaux de diffraction en phase gazeuse , proviennent essentiellement de la contribution élastique et traduisent les interférences des ondes diffusées par chacun des atomes au sein de la molécule) et la fonction $\sum_j s^4 I_{jT}(s)$ somme des intensités atomiques qui est désignée sous le vocable de "fond continu" (cette courbe se déduit de la précédente , lorsque les distances interatomiques deviennent infinies , c'est à dire lorsque la molécule se dissocie en ses atomes constituants) , nous voyons que les aires comprises entre ces courbes correspondantes et la valeur asymptotique $N + \sum_j Z_j^2$ représentent respectivement les valeurs de l'énergie E_M de la molécule cible dans son état initial et la somme des énergies $\sum_j E_j$ des atomes constituants.

L'énergie de liaison de la molécule est donc représentée par la différence entre ces deux aires . Elle peut donc être déduite à partir d'une mesure expérimentale de l'intensité diffractée $I_T(s)$ par référence au fond continu cal-

culé , en ajoutant avec un signe algébrique convenable les différentes aires hachurées . Cette méthode nécessite la connaissance de la fonction $I_T(s)$ dans un domaine très étendu , ce qui n'est pas atteint dans les expériences courantes , ainsi qu'un traitement correct des phénomènes de vibration . D'autre part , les mesures d'intensité étant des mesures relatives il est nécessaire de normaliser le fond continu calculé sur le fond continu expérimental , qui ne peut être tracé qu'avec imprécision .

Il est possible de palier cette difficulté en se servant du modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest précédemment décrit . Cette méthode permet de se limiter à un domaine angulaire plus restreint du fait que les intensités calculées pour ce modèle rendent bien compte des phénomènes de diffraction à partir d'une valeur de s accessible à l'expérience , pour laquelle les effets de liaison sont négligeables , et où l'intensité diffusée est due principalement aux noyaux .

L'énergie de liaison peut donc être déduite à partir d'une mesure expérimentale de l'intensité diffractée $I_T(s)$ par référence à l'intensité calculée $I_{DE}(s)$ relative au modèle moléculaire de Debye et Ehrenfest (fig. 5) . Là encore il est nécessaire de normaliser la courbe expérimentale sur la courbe théorique . Une transformation due à Khol et Bonham (25) consiste à écrire la relation entre l'énergie E_M de la molécule et l'intensité $I_T(s)$ de diffraction sous la forme suivante , plus facilement utilisable

$$(9.3) \quad E_M = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} s^4 \left[I_T(s) - I_{DE}(s) \right] ds + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} s^4 \left[I_{DE}(s) - \sum_j I_{jT}(s) \right] ds \\ + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[s^4 \sum_j I_{jT}(s) - N - \sum_j z_j^2 \right] ds$$

Le deuxième terme désigné par ΔE_2 exprime l'énergie de liaison du modèle de Debye-Ehrenfest et peut être calculé par intégration numérique .

Le troisième terme représente la somme des énergies des atomes constituant la molécule , soit $\sum_j E_j$. Malheureusement , les fonctions d'onde atomiques nécessaires pour le calcul des intensités $I_j(s)$ ne fournissent pas les énergies exactes des atomes , mais seulement une énergie approchée . L'énergie calculée à partir des fonctions d'onde Hartree-Kock-Clementi (48) est désignée par $E_j^{H.F.}$. La différence entre cette énergie et l'énergie exacte E_j , connue avec une très grande précision à partir des données spectroscopiques , est appelée énergie de corrélation et désignée par E_{Cj} : $(E_{Cj} = E_j^{H.F.} - E_j)$. Les énergies de corrélation ont été évaluées par Veillard et Clementi (49) .

En appelant ΔE_1 le premier terme de la relation (9.3) , celle-ci s'écrit :

$$E_M = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \sum_j E_j^{H.F.}$$

Soit pour l'énergie de liaison de la molécule

$$\begin{aligned} (9.4) \quad \Delta E &= E_M - \sum_j E_j \\ &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + \sum_j (E_j^{H.F.} - E_j) \\ &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + \sum_j E_{Cj} \end{aligned}$$

10.- Fonction $\Delta \sigma(s)$

Dans la relation (9.4) qui donne l'énergie de liaison de la molécule , seul le premier terme ΔE_1 est accessible à l'expérience . Il traduit l'écart entre l'intensité expérimentale $I_T(s)$ mesurée et l'intensité $I_{D.E}(s)$ calculée .

Nous poserons

$$(10.1) \quad \Delta \sigma(s) = s^4 \left[I_T(s) - I_{D.E}(s) \right]$$

C'est cet écart que nous déterminerons , pour les molécules étudiées .

Le terme

$$(10.2) \quad \Delta E_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \Delta \sigma(s) ds \text{ s'en déduit par intégration numérique .}$$

Nous avons signalé (§ 9) que l'intensité $I_T(s)$ était convenablement représentée par l'intensité calculée $I_{DE}(s)$ à partir d'une valeur de $s = s_m$ accessible à l'expérience ce qui signifie qu'au delà de cette valeur $I_T(s) = I_{DE}(s)$ soit $\Delta \sigma(s) = 0$. D'où en décomposant ΔE_1

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{s_m} \Delta \sigma(s) ds + \int_{s_m}^{\infty} \Delta \sigma(s) ds \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{s_m} \Delta \sigma(s) ds \end{aligned}$$

CHAPITRE - II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL -- EXPERIMENTATION

1. Le diffractographe

- 1.1 L'optique électronique
- 1.2 La chambre à diffraction
- 1.3 Le piège à hélium liquide
- 1.4 Le récepteur
- 1.5 Le secteur tournant

2. Diffusion parasite

- 2.1 Diffusion instrumentale
- 2.2 Diffusion par le gaz restant

3. Corrections étalonnages

- 3.1 Correction de la diffusion parasite
- 3.2 Etalonnage du récepteur en s
- 3.3 Etalonnage du secteur

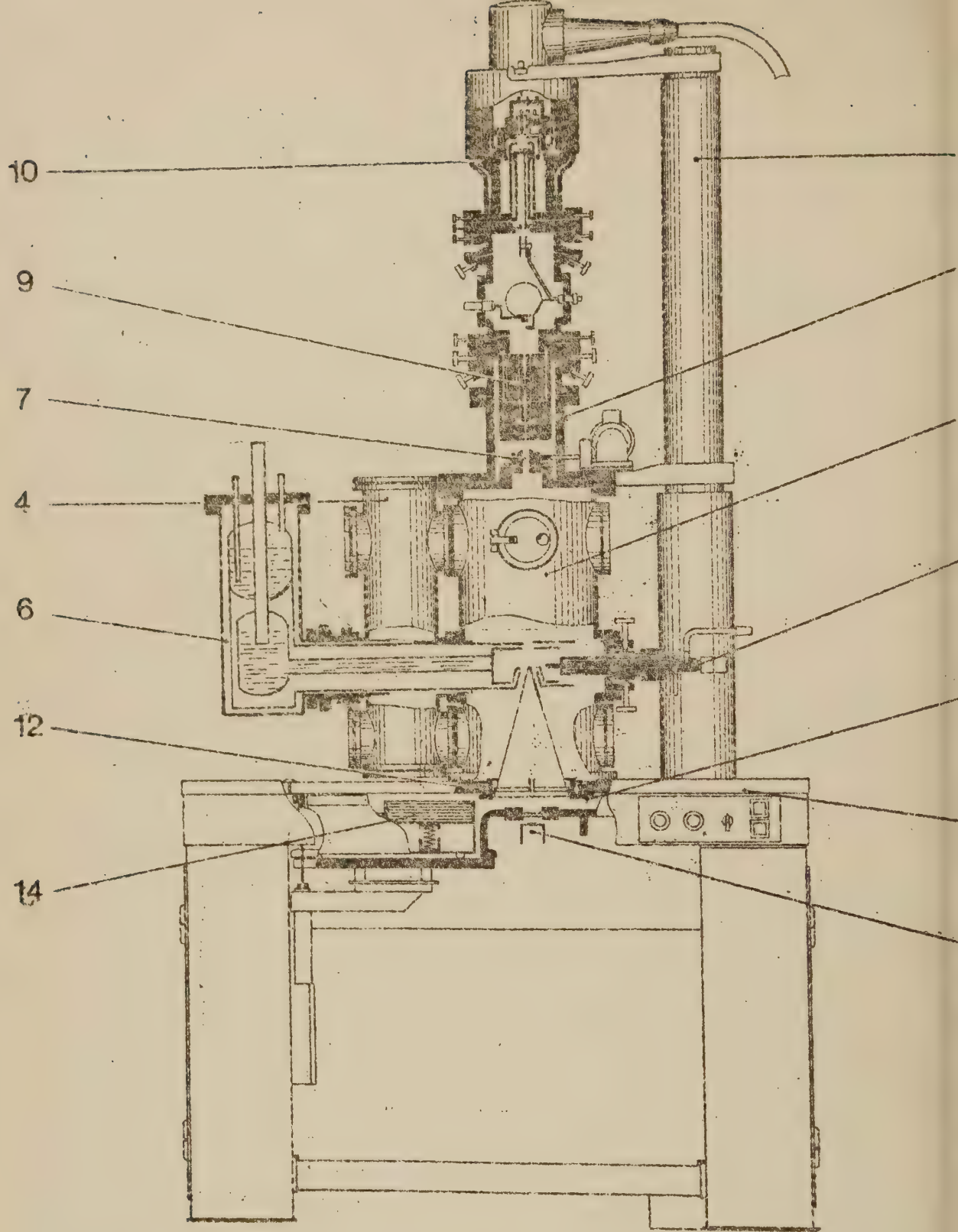
4. Analyse des clichés

- 4.1 Enregistrement des clichés
- 4.2 Traitement des informations

Calcul de la fonction $I(s)$

Calcul de la fonction $\Delta\sigma(s)$ et de ΔE_1

Traitement statistique - Dispersion des résultats .



1. Console
2. Système de translation des plaques
3. Chambre à diffraction
4. Colonne de pompage
5. Ajutage de gaz
6. Piège à hélium
7. Vanne de séparation

8. Chambre intermédiaire
9. Condenseur
10. Canon à électrons
11. Piston hydraulique
12. Support du secteur
13. Microscope
14. Plaques photographiques

Fig. 6
LE DIFFRACTOGRAPHE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL - EXPERIMENTATION

L'étude sur les gaz Ne , H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO , n'a été rendue possible qu'après la réalisation d'un piège refroidi à l'hélium liquide . Les courbes représentant les intensités expérimentales $s^4 I_T(s)$ sont obtenues à partir des mesures effectuées sur les clichés photographiques pris au cours des expériences de diffraction des électrons par les gaz étudiés . La description de la méthode expérimentale est l'objet des paragraphes suivants .

1. LE DIFFRACTOGRAPHE

Le diffractographe utilisé (fig.6) est le modèle K.D. Gaz construit par la Société Trüb Täuber de Zürich , auquel des modifications ont été apportées dans le but d'accroître ses performances techniques . En particulier , nous avons recherché les causes provoquant la diffusion parasite , toujours gênante dans les expériences de diffraction des électrons par les gaz , et nous nous sommes efforcés de trouver les remèdes les plus efficaces permettant de la réduire à une valeur minimale . L'appareil comprend les parties principales suivantes :

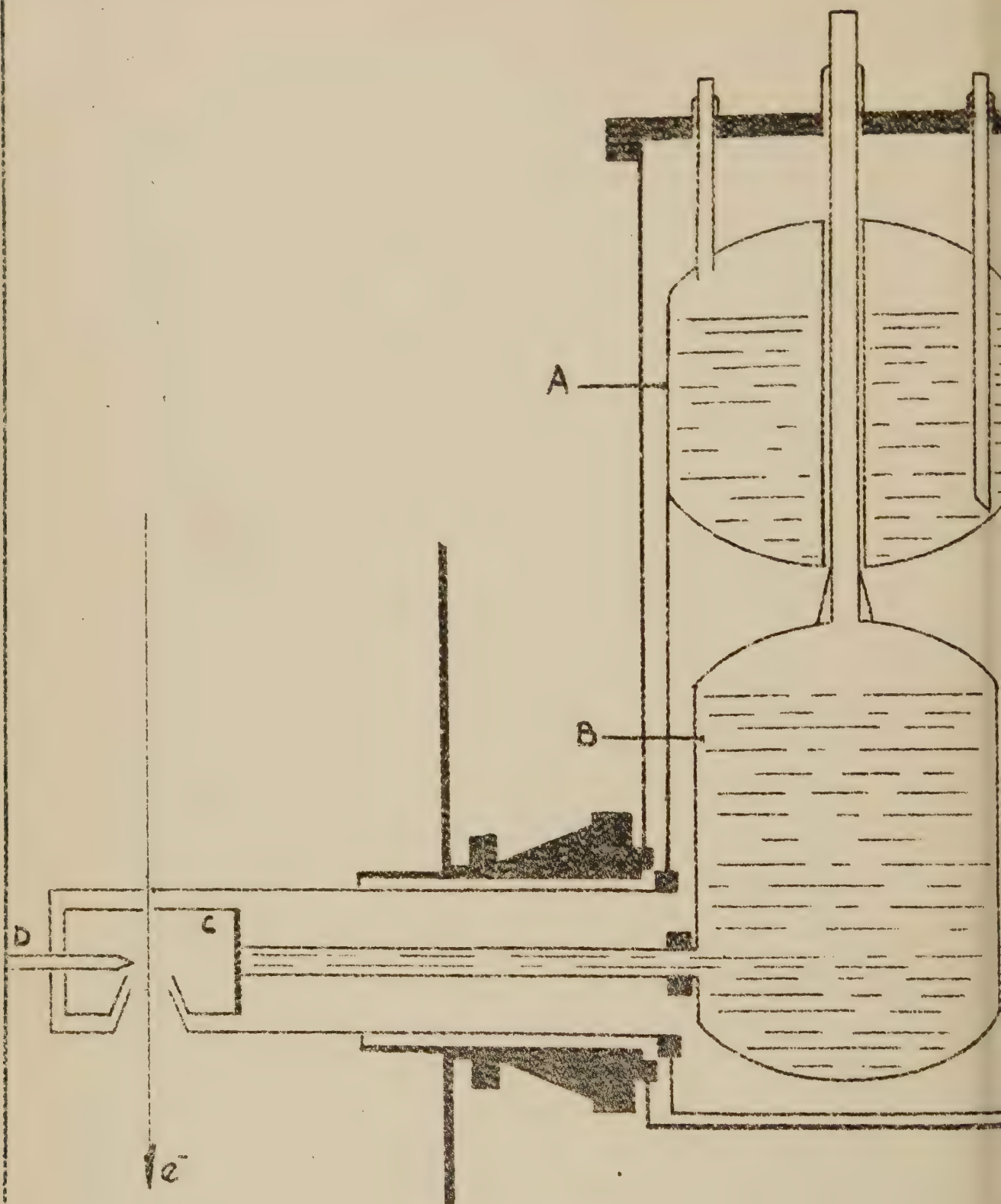
1.1 L'optique électronique

Elle se compose d'un générateur de faisceau d'électrons . Celui-ci est émis par un filament (qui constitue la cathode) en tungstène , porté

à haute température , et centré avec précision sur le Wehnelt .

Les électrons sont accélérés au moyen de l'anode (mise à la masse) par une différence de potentiel réglable de 0 à 60 kV . Cette haute tension étant stabilisée à 10^{-3} . L'intensité du faisceau peut être réglée en modifiant , soit la tension de chauffage appliquée aux bornes filament , soit la tension appliquée entre celui-ci et le Wehnelt (réglable de 0 à 300 V) . Dans nos expériences , l'intensité du faisceau était 100 nA , la tension d'accélération 40 kV . Le faisceau d'électrons est focalisé sur le récepteur (plaque photographique) au moyen de lentilles électromagnétiques .

Initialement , l'optique électronique était reliée à la chambre à diffraction par une canalisation de moyenne conductance . Une seule pompe assurait l'évacuation de l'ensemble . Une amélioration a été apportée en réalisant un pompage séparé de l'optique électronique et en plaçant entre celle-ci et la chambre à diffraction une vanne . Ceci a permis d'obtenir une stabilité meilleure du fonctionnement du canon à électrons du fait que l'on y maintient une pression plus faible (10^{-5} Torr). La communication entre les deux parties ne nécessite plus alors qu'un orifice étroit permettant le passage du faisceau d'électrons . Cet orifice de très faible conductance protège l'optique électronique en cas de remontée de pression dans l'enceinte du diffractographe . La vanne permet également d'isoler l'optique électronique lors de la mise sous pression atmosphérique de la chambre .



- A - Réservoir azote liquide
- B - Réservoir hélium liquide
- C - Cape
- D - Buse

Fig. 7 - PIÈCE A HELIUM

1.2 La chambre à diffraction

La chambre du diffractographe comprend quatre niveaux auxquels peut être placé l'ajutage de gaz . Les hauteurs buse-plaque photographique sont respectivement 1000 mm - 500 mm - 250 mm - 110 mm permettant ainsi de couvrir un domaine angulaire étendu allant de $s = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ à $s = 60 \text{ \AA}^{-1}$. La hauteur est ajustée et mesurée à 0,1 mm près au moyen de tiges calibrées . Le gaz étudié est introduit dans la chambre par l'intermédiaire d'une buse de 0,1 mm de diamètre et de 1 mm de longueur . La pression d'injection du gaz au cours des expériences est maintenue constante à 100 torr . La buse est distante du centre du faisceau d'électrons de 0,4 à 0,5 mm . Les gaz utilisés sont des gaz de haute pureté (99,995%) fournis par la Société Air Liquide . Sur le support de l'ajutage et au même niveau que la buse est placée une préparation solide formée d'une couche mince d'aluminium ou de chlorure de thallium , déposée par évaporation sous vide sur une fine membrane de collodion . Les figures de diffraction de ces couches minces permettent de déterminer la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons et par suite d'étalonner le récepteur en s (voir § 3.2) .

1.3 Le piège à hélium liquide

En face de l'ajutage est placé un piège (fig. 7) pouvant être refroidi à la température de l'hélium liquide . Il a été conçu spécialement pour permettre l'étude des molécules déjà citées , qui à leur sortie de la buse viennent se condenser sur la paroi froide . Son rôle a été égale-

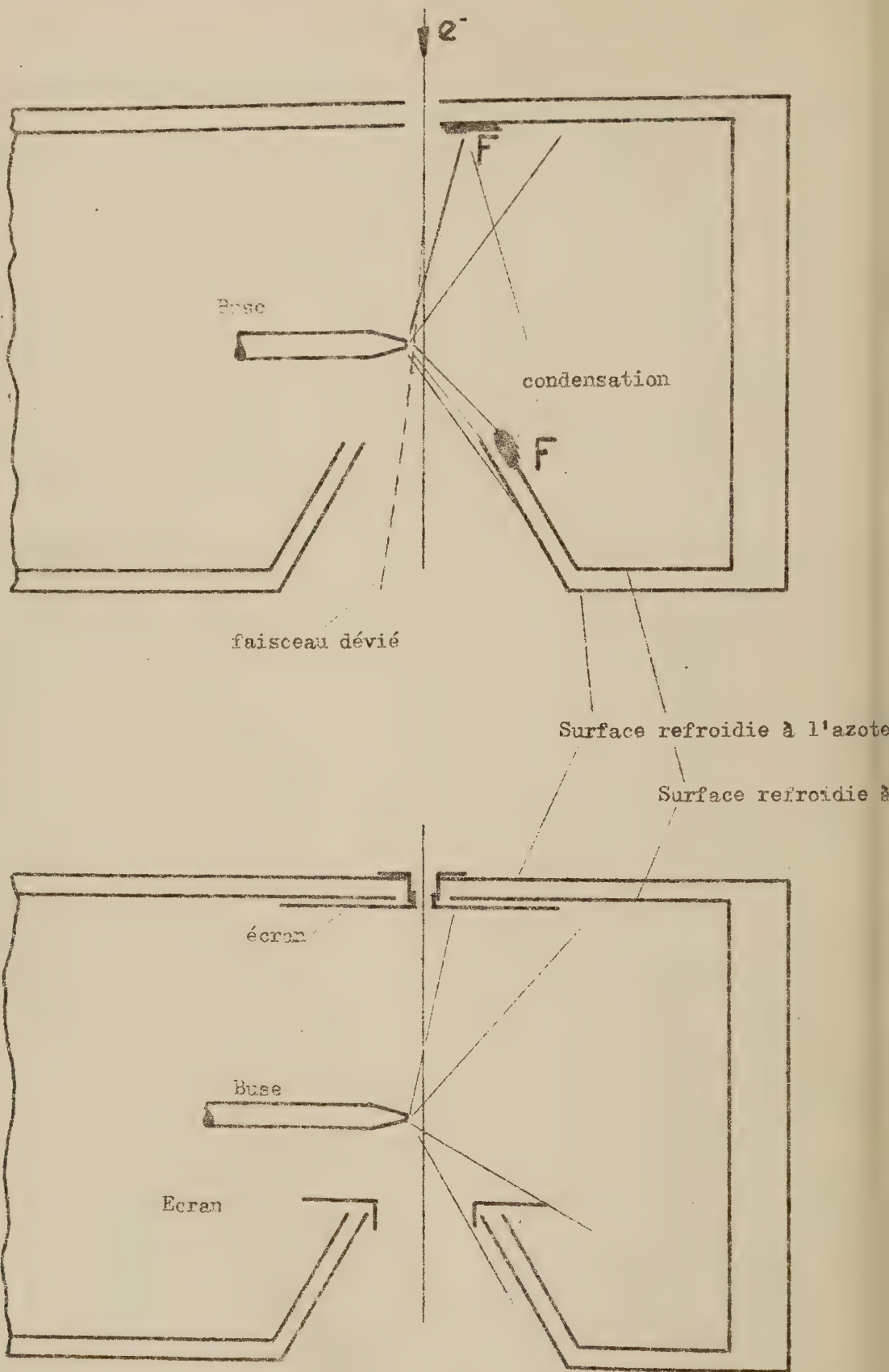


Fig. 8

lement déterminant dans la diminution de la diffusion parasite par le gaz restant (voir § 2.2).

Ce piège assure un cryopompage d'une très grande efficacité qui permet de maintenir dans l'enceinte du diffractographe une pression de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$ torr au cours des expériences lorsque le gaz est injecté sous une pression de 100 torr . Mais l'amélioration la plus sensible a vraisemblablement lieu dans la région située à l'intérieur de la cape où il y a délocalisation du jet moléculaire .

Nous signalerons ici un des problèmes que nous avons eu à résoudre , dans le cas de la diffraction par les molécules CO - NO - N_2O .

Le faisceau d'électrons est dévié instantanément (dès que le jet de gaz passe) par les molécules qui se sont condensées sur les parties froides F du piège (fig. 8) . Cette anomalie ne se rencontre pas avec les autres molécules étudiées . Pour pallier cette difficulté , nous avons dû , dans le cas des molécules CO , NO , protéger les zones F par des écrans de dimensions appropriées (l'action de répulsion du faisceau d'électrons par la couche solide formée se manifestant sur une distance de l'ordre de quelques centimètres) refroidis à la température de l'azote liquide . Dans le cas de la molécule N_2O l'écran est porté à la température ambiante . Ce phénomène est vraisemblablement dû à des propriétés des cristaux formés , (puisque'il ne se produit pas si les molécules ne sont pas condensées) . Nous constatons que les molécules en cause possèdent à l'état gazeux un moment dipolaire .

1.4 Le récepteur

Les électrons diffractés viennent impressionner une plaque photographique . Celle-ci contient toutes les informations permettant de remonter à la courbe d'intensité expérimentale $I(s)$. Le diffractographe est équipé d'une cassette pouvant contenir douze plaques photographiques de format (13 x 18) cm . (plaques Ilford photomechanical) . Après exposition , les plaques sont développées , rincées , puis séchées à l'abri de la poussière . La manipulation , le traitement des plaques sont des opérations très délicates qui conditionnent la qualité des informations reçues .

Les temps de pose , variable avec le gaz étudié , sont choisis de façon à se placer dans la partie linéaire de la courbe de sensitométrie (relation entre la densité optique et le nombre d'électrons reçus par l'émulsion , c'est à dire à l'intensité diffractée $I(s)$. Valentine (49) a montré que les émulsions utilisées sont linéaires pour des densités inférieures à 1 , généralement jusqu'à 0,7 à 0,8 . L'enregistrement des plaques s'effectuant à l'aide d'un microdensitomètre de grande précision équipé d'un jeu de coins optiques dont les densités s'étendent respectivement de 0 à 0,5 , 0 à 1 nous avons choisi les temps de pose de façon à obtenir des clichés de densité inférieure à 0,5 pour satisfaire à la condition de linéarité et à utiliser au mieux les possibilités de l'enregistreur . Pour l'enregistrement des clichés de diffraction obtenus avec les solides , seule la position des anneaux comptant pour l'étalonnage en s ; il est possible d'opérer avec des densités plus fortes .

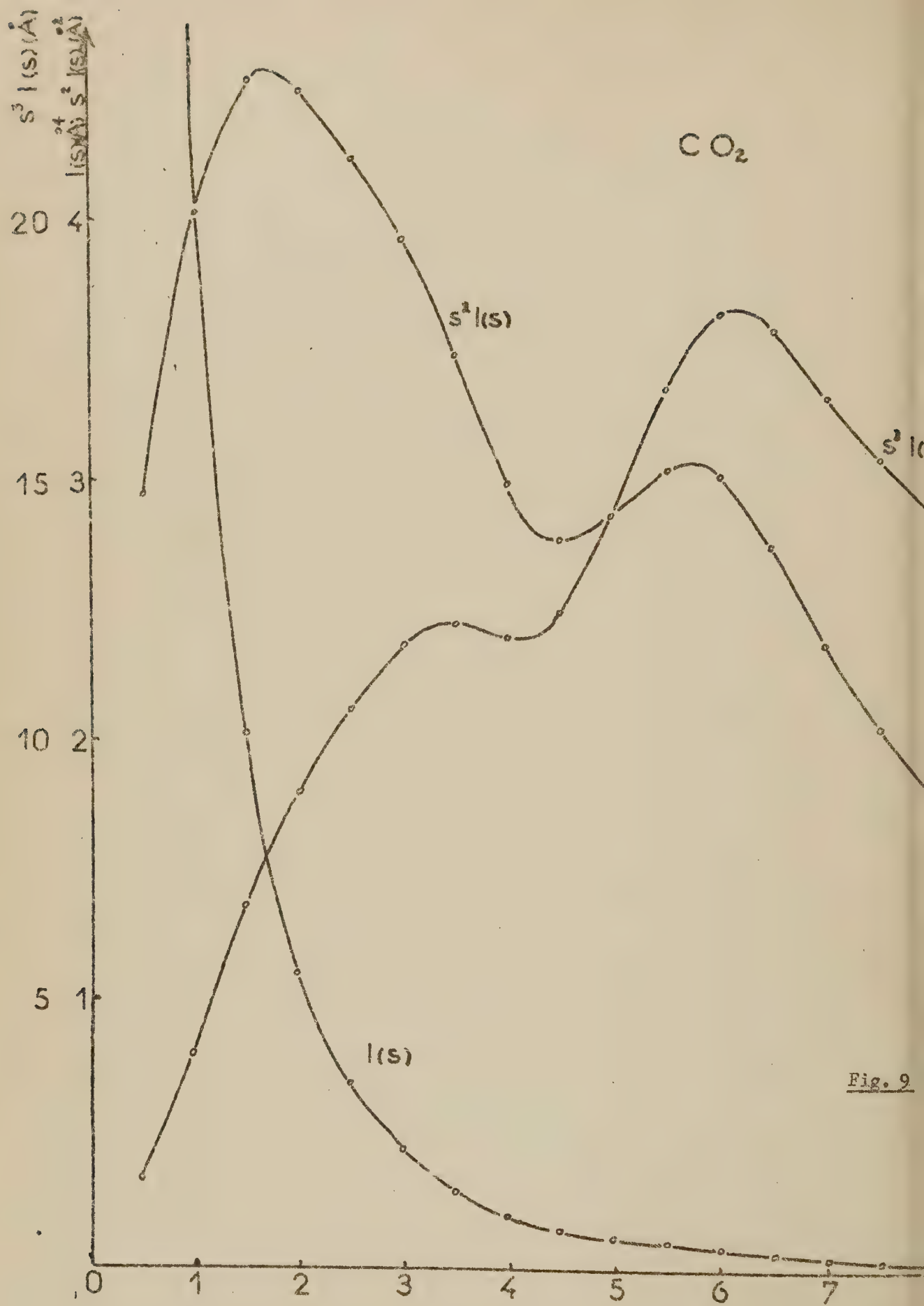


Fig. 9

1.5 Le secteur

L'intensité $I(s)$ décroît très rapidement en fonction de s . Afin d'obtenir des plaques dont la densité optique ne varie pas dans de larges limites, on modifie leur exposition au moyen d'un secteur tournant situé juste au-dessus de la plaque, dont l'ouverture est de la forme $\varphi = k s^n$. Ce procédé a été employé pour la première fois par P. Debye (50). Le choix de la valeur n dépend pour un gaz donné du domaine angulaire étudié. Les expériences ont été faites avec un secteur en ks^2 pour le domaine des petites valeurs de s (chambre de 1 000 mm) et avec un secteur en ks^3 pour les valeurs de s correspondant aux hauteurs de diffraction 500 mm et 250 mm. L'étalonnage du secteur sera précisé au paragraphe 3.3.

La figure 9 montre dans le cas de la molécule CO_2 , les courbes d'intensité $I(s)$, $s^2 I(s)$ et $s^3 I(s)$.

2. DIFFUSION PARASITE

La diffusion parasite joue un rôle prépondérant dans les études de diffraction des électrons par les gaz, principalement dans l'évaluation des phénomènes dus à la liaison chimique, qui nécessite des mesures précises de l'intensité diffractée $I(s)$ par le gaz étudié. Or, tous les électrons reçus par la plaque photographique apportent leur contribution à l'intensité mesurée $I'(s)$ valeur différente de l'intensité diffractée par la cible. Nous pouvons écrire l'intensité mesurée en un point M du récepteur, sous la forme

$$I'(s) = I(s) + I_{\text{diff par}}(s)$$

où

$$I_{\text{diff par}} = I_{\text{diff. instrumentale}} + I_{\text{diff. gaz restant}}$$

Afin d'augmenter la précision de nos mesures , nous avons éliminé au maximum la diffusion parasite . Nous examinerons ses causes principales et indiquerons les solutions trouvées pour y remédier .

2.1 Diffusion instrumentale

Lorsqu'un électron arrive sur une surface , il se produit très souvent un phénomène d'émission secondaire . Dans le diffractographe utilisé le condenseur (lentille électromagnétique) porte un diaphragme d'ouverture ($\phi = 350 \mu$) qui s'est révélé être l'une des sources importantes de la diffusion parasite . Les électrons du faisceau principal qui touchent les bords du diaphragme sont diffusés et viennent impressionner la plaque photographique . Ceci est d'autant mieux observé qu'un obstacle est placé sur le trajet des électrons : buse , piège , , on distingue alors nettement l'image de ces obstacles sur la plaque photographique . Pour arrêter ces électrons , nous avons disposé sous le condensateur un écran graphité de dimensions appropriées .

Une autre source importante de diffusion parasite est celle produite par le piège à électrons , solidaire du secteur tournant , situé au dessus de la plaque photographique . Son rôle est d'arrêter le faisceau principal lors de l'exposition des plaques . En effet , l'intensité très forte du faisceau principal produirait la solarisation de la plaque

sur une étendue appréciable , interdisant toute mesure surtout aux petits angles . Or , une partie des électrons pénétrant dans le piège est rétrodiffusée , et après réflexions sur des parois ces électrons reviennent impressionner la plaque photographique . L'expérience montre que l'on diminue fortement cette diffusion parasite en augmentant la hauteur du piège et en graphitant l'intérieur de celui-ci pour diminuer son émission secondaire . Par contre , le piège étant solidaire du secteur tournant , il devient difficile d'effectuer son centrage . Nous avons réalisé des pièges de dimensions différentes , suivant le domaine angulaire étudié .

Des diaphragmes , solidaires de l'ajutage de gaz , placés par le constructeur , juste au dessus et en avant de la buse , dont le rôle était de diaphragmer et de centrer le faisceau d'électrons sur le jet de gaz , ont été supprimés du fait qu'ils provoquaient une faible diffusion parasite . Ces diaphragmes présentaient en outre l'inconvénient qu'à la moindre instabilité du faisceau d'électrons la diffusion parasite augmentait . Nous avons effectué dès lors le centrage par une méthode électrique au moyen d'un capteur escamotable situé sous la buse . Le centrage est réalisé en déplaçant axialement et transversalement l'ajutage de gaz à l'aide de vis micrométriques . Ce capteur placé à distance convenable donne les mesures de l'intensité I_0 du faisceau principal et de l'intensité diffusée I_{dif} par le gaz correspondant aux électrons reçus par la plaque . Cette méthode très précise , centrage à moins de 0,01 mm présente en outre l'avantage de pouvoir déterminer

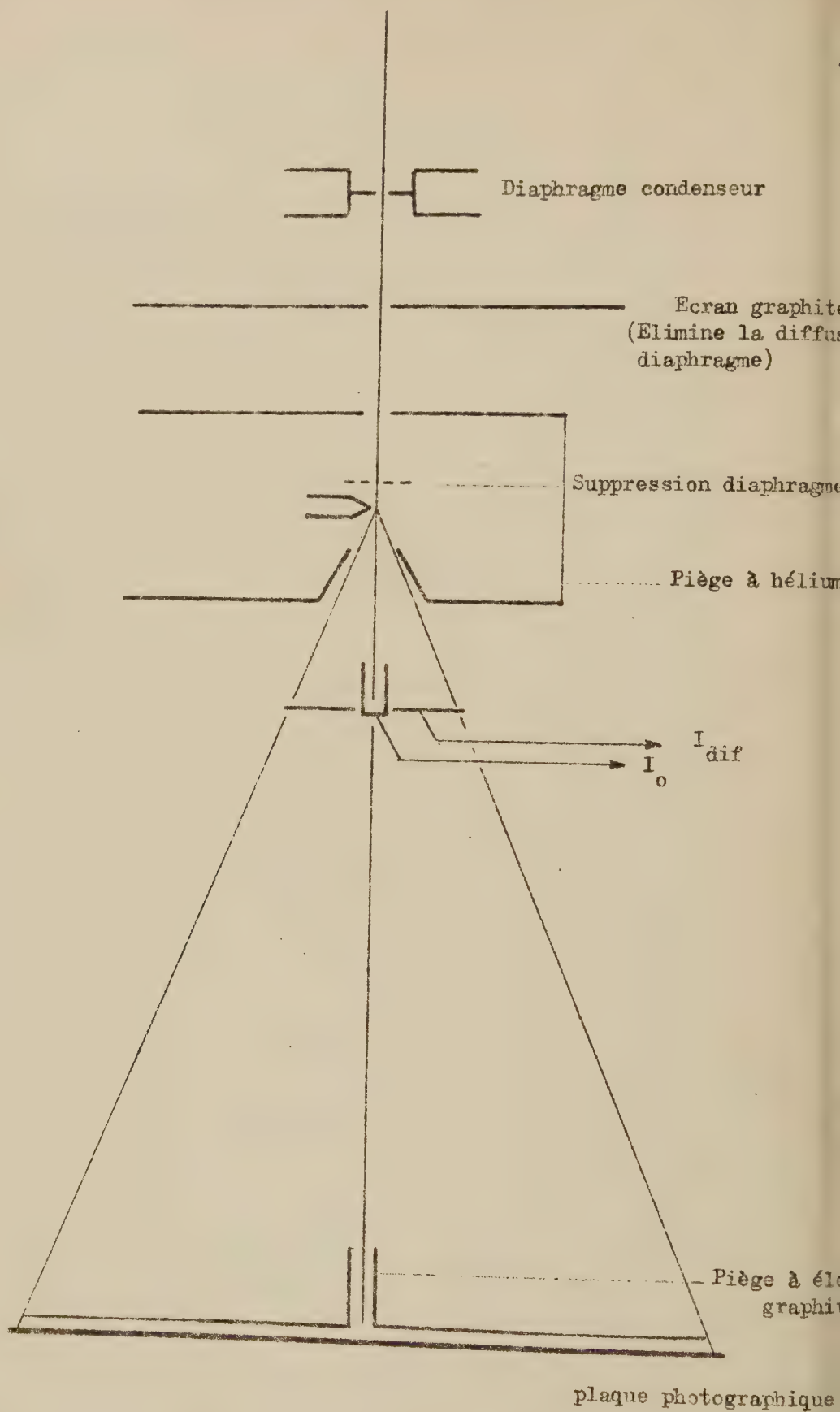
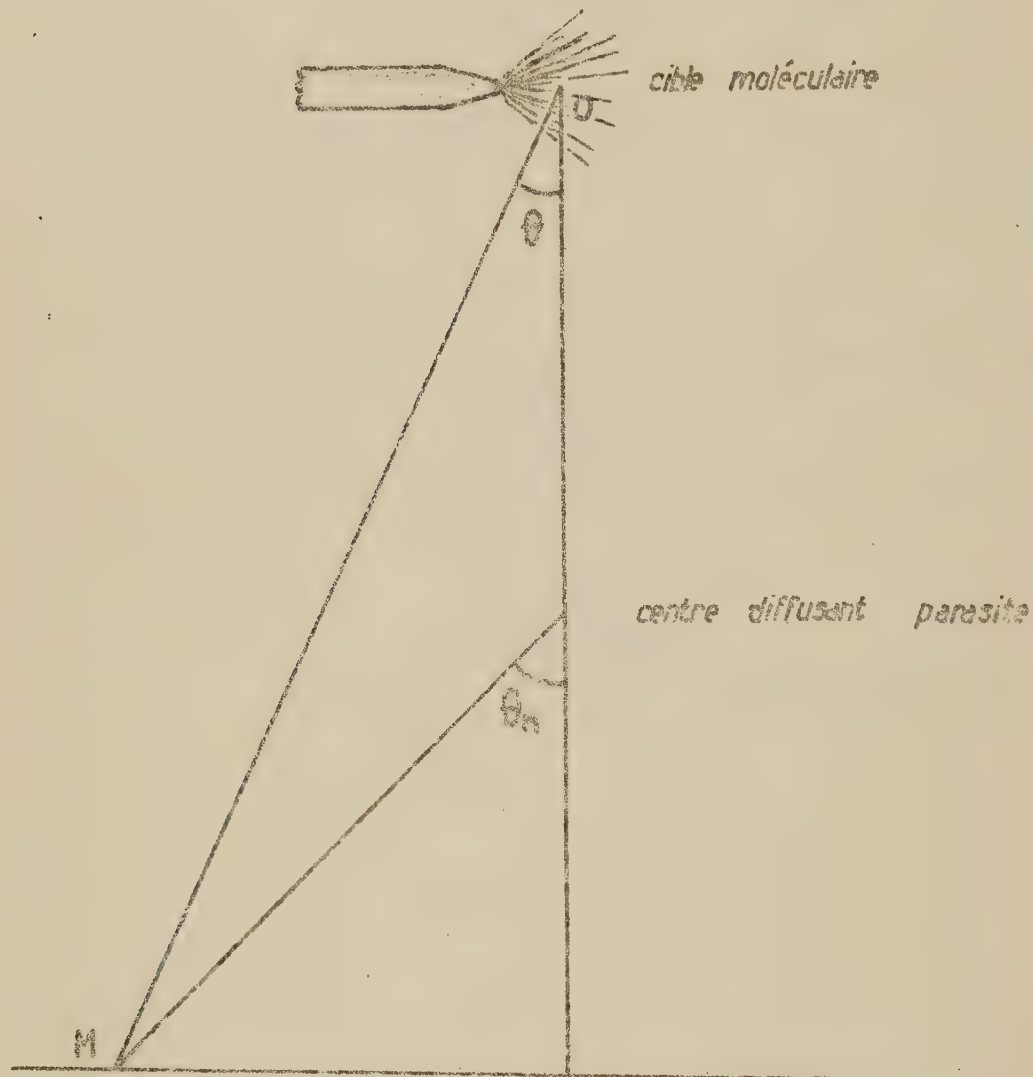


Fig. 10



$$I'(s) = I(s) + \underbrace{\sum_n I_n(s_n)}_{I \text{ dif. par.}} + I_{\text{instr.}}$$

Fig. 11

avec précision les temps de pose .

Toutes les modifications apportées ont été contrôlées par la méthode photographique . Ainsi , après de très gros efforts , nous avons pu réduire la diffusion parasite instrumentale $I_{\text{dif. inst.}}$ dans un rapport de l'ordre de 1 à 10 . L'exposition des plaques , sans jet de gaz , avec des temps de pose supérieurs à ceux utilisés au cours de nos expériences correspond à des densités du même ordre de grandeur que les plaques vierges .

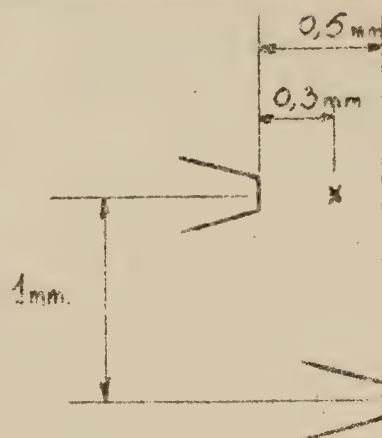
Les modifications apportées sont représentées sur la figure 10 .

2.2 Diffusion par le gaz restant

Les électrons qui sont diffusés par les molécules de gaz , autres que celles de la cible , sont reçus par la plaque photographique et apportent à l'intensité mesurée une contribution $I_{\text{dif gaz restant}}$ égale à la somme des intensités diffractées $\sum_n I_n(s_n)$ par les molécules parasites situées sur le trajet des électrons , correspondant à des angles de diffraction θ_n . (fig. 11) .

Il est donc indispensable d'assurer un pompage efficace de la chambre pour diminuer le nombre de centres diffusants parasites si nous voulons réduire le terme $\sum_n I_n(s)$. Ceci a été réalisé au moyen du piège refroidi à l'hélium liquide . Conçu pour l'étude des gaz déjà cités il a joué un rôle prépondérant dans la diminution de la diffusion parasite . Sa forme , ses dimensions ont été déterminées en vue

buse position 1
diffusion cible



faisceau d'électrons

buse position 2
diffusion parasite

Fig. 12

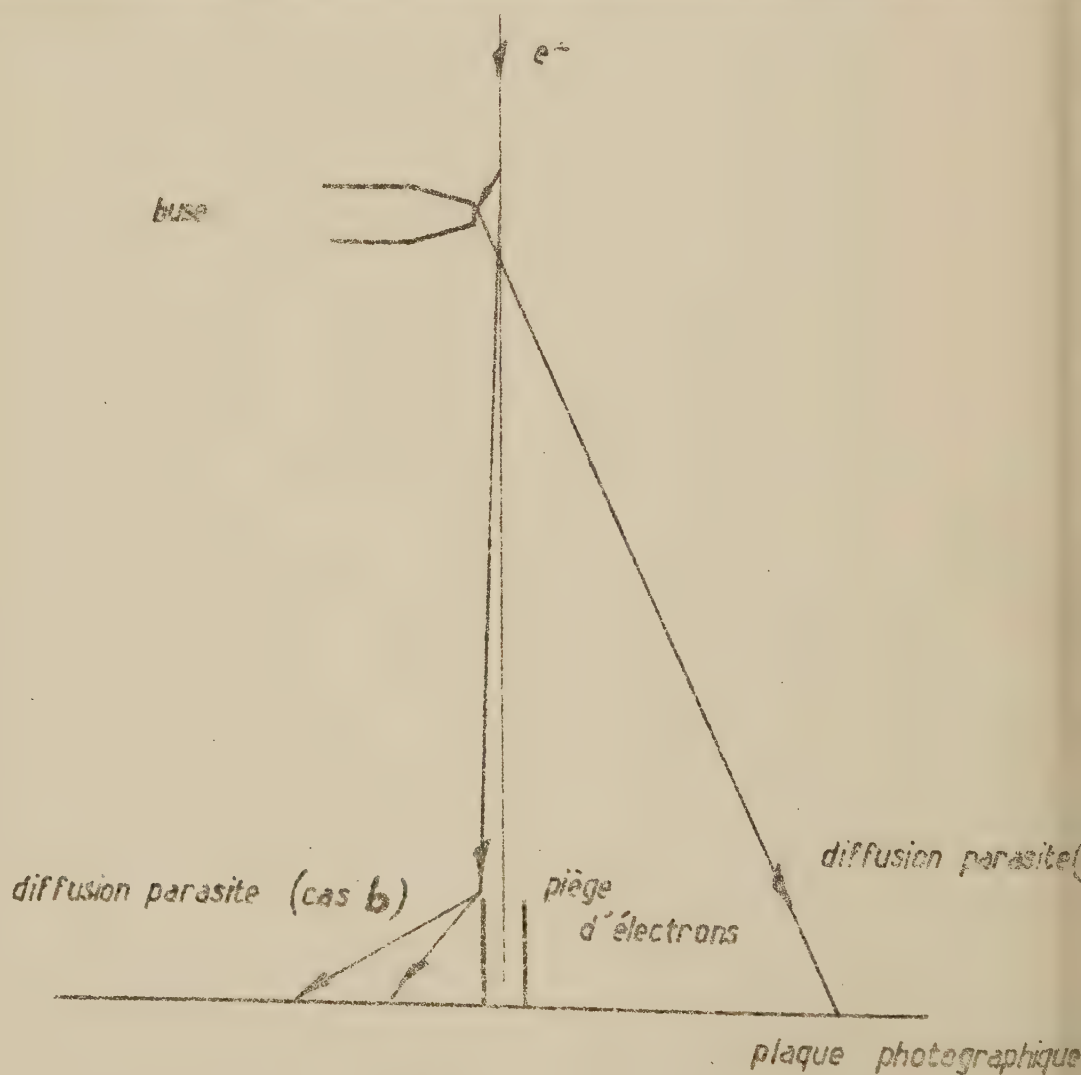


Fig. 13

3. CORRECTIONS - ETALONNAGES

3.1 Correction de la diffusion parasite

Bien que la diffusion parasite ait été rendue à une valeur aussi-faible que possible, il n'est pas possible de l'éliminer complètement. On en tient compte dans la mesure de l'intensité diffusée $I(s)$ en prenant un cliché dit de "diffusion parasite" de même temps de pose que le cliché normal. Ce cliché s'obtient en déplaçant la buse par rapport au faisceau d'électrons (fig. 12). La pression résiduelle demeurant inchangée dans l'enceinte, on tient compte ainsi de la diffusion instrumentale et de la diffusion par le gaz restant. L'intensité parasite est alors soustraite de l'intensité "brute" et s'exprime par $I(s) = I_{\text{brute}}(s) - I_{\text{dif par}}(s)$. Notons qu'il est impossible de tenir compte complètement de la diffusion parasite. Nous citerons deux causes pour lesquelles nous ne pouvons faire aucune correction. (fig. 13)

- a) lorsque la buse est en position 1 (diffusion-cible), des électrons diffusés par les molécules situées au dessus d'elle viennent la frapper et sont rediffusés.
 - b) les électrons diffusés aux petits angles et pour lesquels l'intensité diffusée est intense viennent frapper le bord supérieur du piège à électrons et sont eux aussi rediffusés.
- Leur contribution semble être la plus importante, le phénomène se passant près de la plaque photographique. Ces deux causes disparaissent lorsque la buse est position "diffusion parasite".

Ainsi nous pouvons dire que l'intensité parasite $I_{\text{dif par}}^{(s)}$ soustraite est inférieure à l'intensité parasite réelle, $I_{\text{dif par}}^{(s)}$ pour laquelle nous ne connaissons pas la loi de variation en s . Les expériences montrent qu'elle est plus importante près du piège à électrons (domaine des petits angles) et à l'extrémité du secteur (domaine des grands angles) .

Nous signalerons ici un point qui revêt de l'importance dans les études fines telles que celles dues à la liaison chimique, où les mesures portent sur des différences entre intensité expérimentale et intensité théorique, (ces différences étant faibles dans la région où s'effectue la normalisation) . La diffusion parasite soustraite peut alors être du même ordre de grandeur que ces différences . Il convient donc de se placer dans des conditions expérimentales identiques lors de la prise des clichés relatifs à I_{brute} et $I_{\text{dif par}}$. A cet effet, certains auteurs mesurent le nombre d'électrons reçus au moyen d'une cage de Faraday .

3.2 Etalonnage en s

a) Méthode

Pour étalonner le récepteur en fonction du paramètre de diffusion $s = 4\pi \lambda^{-1} \sin \theta/2$, la longueur d'onde λ de l'onde associée au faisceau d'électrons doit être connue avec la plus grande précision possible . La détermination de λ est faite indirectement à partir d'un cliché de diffraction d'une préparation solide, aluminium ou chlorure de thallium

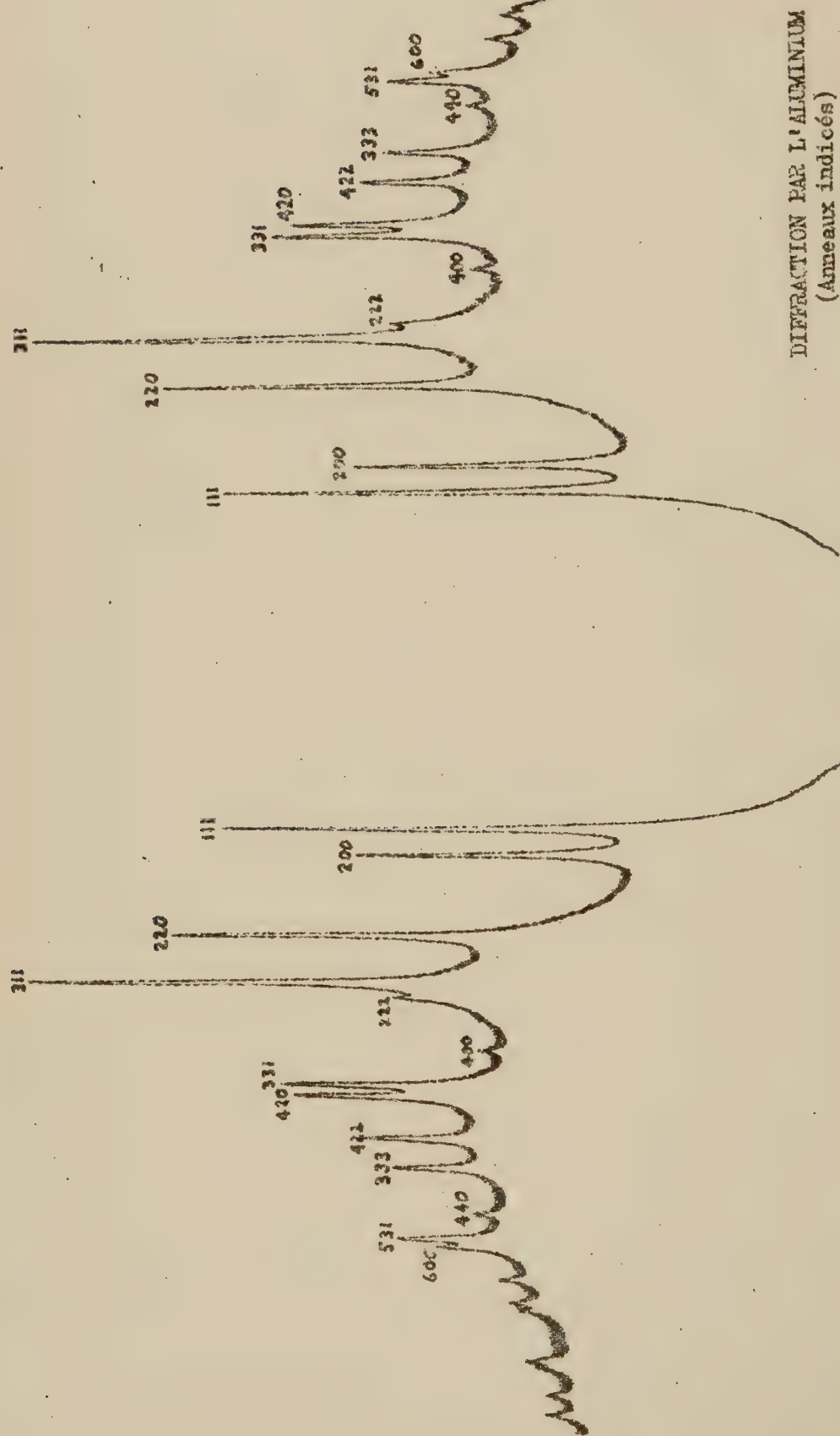


FIG. 14

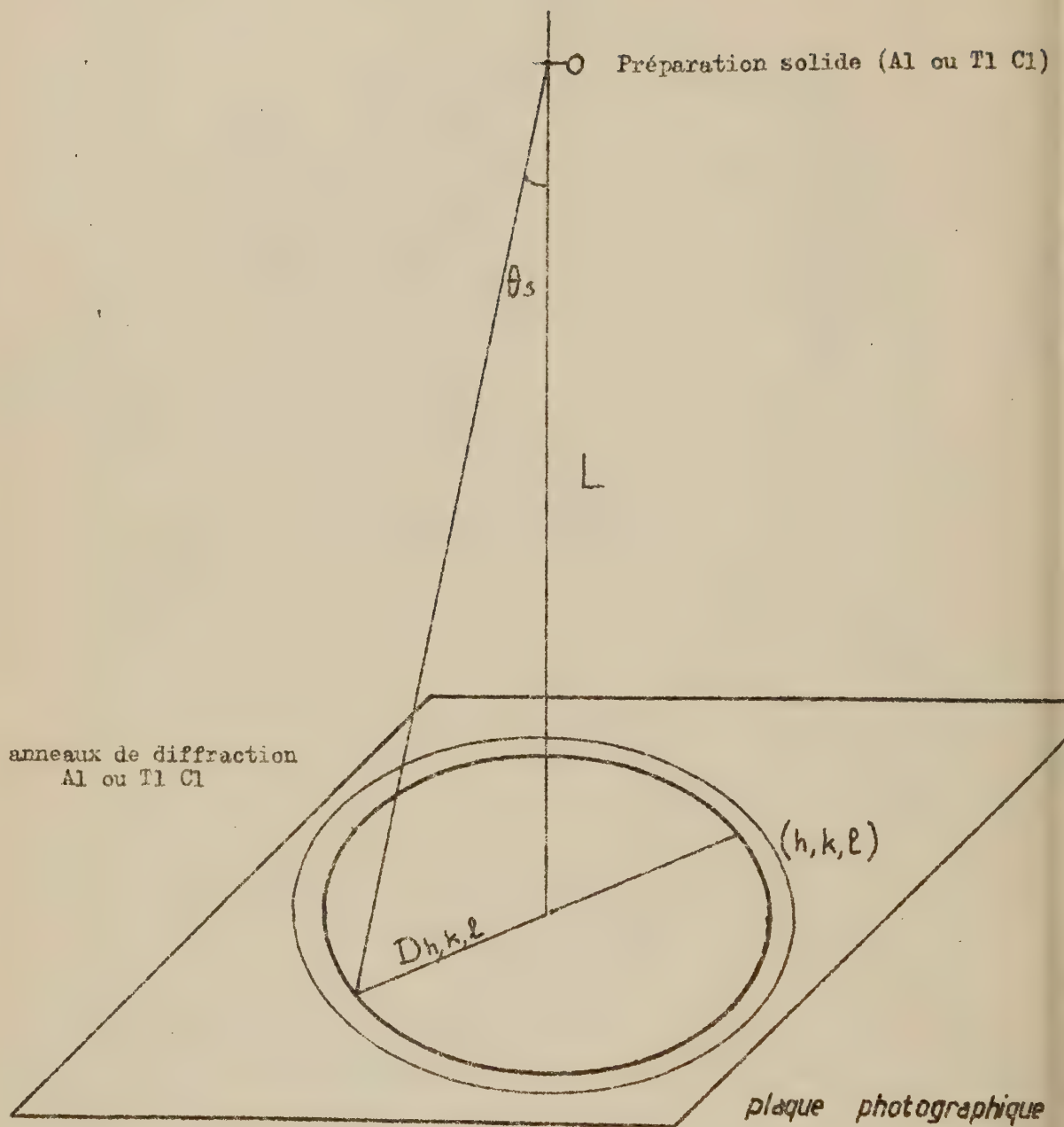


Fig. 15

par exemple . La relation de Bragg ; qui rend compte de la diffraction d'un faisceau d'électrons par un cristal peut s'écrire :

$$\lambda = \frac{2a_o \sin \theta_s/2}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

où a_o est la maille du réseau cristallin

h, k, l les indices de Miller définissant une famille de plans réticulaires .

θ_s , l'angle formé par le faisceau diffracté par cette famille de plans réticulaires et le faisceau incident .

La symétrie du phénomène étant de révolution autour du faisceau incident on observe sur la plaque photographique des anneaux . La figure 14 représente l'enregistrement d'une préparation solide d'Al . L'angle θ_s (fig. 15) est lié au diamètre $D_{h,k,l}$ de l'anneau indicé h,k,l par la relation

$$\theta_s = \text{Arc tg} \cdot \frac{D_{h,k,l}}{2L} .$$

La mesure de λ se ramène donc à celle du diamètre des anneaux préalablement indicés .

$$\lambda = \frac{2a_o}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \sin \left(\frac{1}{2} \text{Arc tg} \cdot \frac{D_{h,k,l}}{2L} \right) = k \sin \frac{\theta_s}{2}$$

la longueur d'onde λ choisie est la moyenne des valeurs obtenues correspondant à chaque anneau h, k, l .

c) Estimation de l'incertitude sur le paramètre s

La dimension de la veille étant connue avec une grande précision et L étant fixé dans le calcul de λ , la dispersion des résultats obtenus sur λ provient des incertitudes commises sur les mesures des diamètres des anneaux ($D_{hkl} = 2R_{hkl}$). Nous avons donc

$$\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)_{\text{disp}} = \frac{\Delta R_{hkl}}{R_{hkl}}$$

Dans la diffraction par la cible moléculaire

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\sin \theta}{2} R$$

$$\text{avec } \lambda = k \sin \frac{\theta_g}{2}$$

$$\text{D'où } s = \frac{4\pi}{k} \frac{\sin \theta_p}{\sin \theta_g} R$$

En 1ère approximation, considérant les angles θ_s et θ_g petits, nous pouvons écrire

$$s = k \frac{\theta}{\theta_g} R = k \frac{R}{R_{s(hkl)}}$$

$$\text{D'où } \frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta R}{R_g} + \frac{\Delta R_{hkl}}{R_{hkl}} = \frac{\Delta R}{R_g} + \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)_{\text{disp}}$$

Avec l'enregistrement numérique utilisé, le relevé des points est effectué avec une précision de l'ordre du micron (précision fournie par le constructeur). L'incertitude sur R provient essentiellement de la dé-

termination du centre , et est inférieure au pas de l'enregistrement numérique , soit ici 80 μ .

L'incertitude $(\frac{\Delta \lambda}{\lambda})_{\text{disp}}$ a été évaluée à 10^{-3} environ , celle

$\frac{\Delta R_g}{R_g}$ est fonction essentiellement de R_g . Pour un point situé dans la région moyenne des mesures ($R_g = 3$ cm) : $\frac{\Delta R}{R} = 2,5 \cdot 10^{-3}$

Soit pour incertitude relative sur s

$$\frac{\Delta s}{s} = 3,5 \times 10^{-3}$$

3.3 Etalonnage du secteur

L'ouverture des secteurs utilisés ne suit pas rigoureusement la loi mathématique $\varphi = k s^n$ à cause des imperfections de fabrication et du réglage des pièces lors du montage du secteur . Il est donc indispensable de les étalonner . A cet effet , nous avons utilisé la diffusion par le néon pour lequel des fonctions d'onde corrélées donnant 86% de l'énergie de corrélation viennent d'être récemment calculées (35) . La méthode consiste à comparer la courbe d'intensité expérimentale , préalablement corrigée de la diffusion parasite , à la courbe d'intensité théorique correspondante .

L'intensité expérimentale corrigée du gaz étudié est alors :

$$\left[s^n I_{\text{ex cor}}(s) \right]_{\text{gaz}} = \left[I_{\text{ex}}(s) - I_{\text{dif par}}(s) \right]_{\text{gaz}} \times \frac{\left[s^n I_{\text{th}}(s) \right]_{\text{néon}}}{\left[I_{\text{ex}}(s) - I_{\text{dif par}}(s) \right]_{\text{néon}}}$$

Les clichés de diffusion par le gaz étudié , et par le néon sont obtenus au cours de la même expérience . Cette méthode présente l'avantage d'opérer dans des conditions identiques (distance buse - plaque photographique , étalonnage en s ...) et de ce fait de réduire les incertitudes expérimentales .

4. - ANALYSE DES CLICHES

4.1 Enregistrement des clichés

La plaque photographique contient toutes les informations qui permettent de remonter à la fonction $I(s)$. A cet effet, on utilise un microdensitomètre de grande précision, dont le principe est analogue à celui de la double pesée. La condition de linéarité étant respectée, la mesure de l'intensité $I(s)$ ou $s^n I(s)$ se ramène à la mesure de la densité optique $D(s)$. Les figures de diffraction étant de révolution autour du faisceau d'électrons, l'enregistrement du cliché s'effectue en faisant tourner la plaque autour du centre à vitesse élevée. Notons que le centrage de la plaque est une opération délicate qui conditionne la précision des mesures. Pour l'enregistrement des clichés de solide, les anneaux fins de diffraction permettent un centrage relativement aisé. Par contre, pour les clichés de gaz, on a recours aux anneaux très fins et peu contrastés produits par les défauts sur le bord du secteur. Du fait de la rotation de la plaque, on mesure une valeur moyenne de la densité optique des points situés sur une circonférence de rayon R . On élimine de ce fait les irrégularités dues aux défauts de la plaque, ainsi que le "bruit de fond" caractéristique du grain de celle-ci.

Le microdensitomètre a été équipé d'un enregistreur numérique; Lors de son déplacement, le coin optique commande un codeur angulaire numérique qui donne la densité optique. Le déplacement de la plaque photographique fixée sur la table tournante s'effectue par l'intermédiaire d'une

vis mère de grande précision reliée à un émetteur d'impulsions . Celui-ci transmet les signaux à une perforatrice qui affiche sur bande les densités suivant un code utilisant la numération binaire . L'enregistrement numérique permet un traitement rapide des informations . Outre le gain de temps appréciable réalisé par rapport à l'enregistrement graphique précédemment utilisé , il évite toute appréciation de l'expérimentateur dans le relevé des coordonnées point par point .

Le codeur angulaire permet sur la plage de mesure relative à un coin optique de densité maximale D_m le relevé de 800 points , ce qui donne sur la mesure des densités , ou des intensités qui leur sont proportionnelles , une incertitude relative

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta I}{I} = 1,25 \times 10^{-3}$$

Les conditions optimales de fonctionnement du microdensitomètre ont été déterminées préalablement (52) .

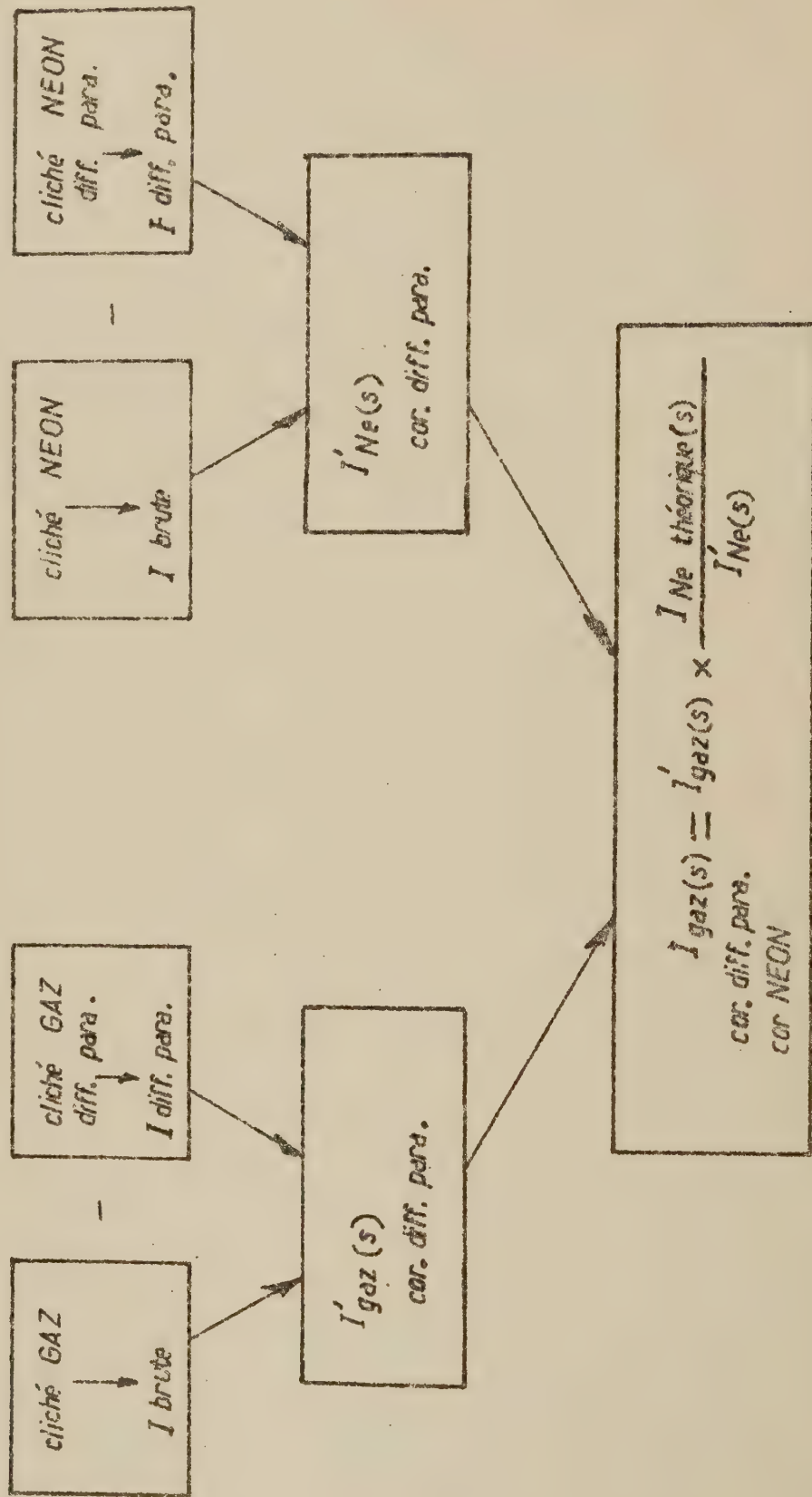
4.2 Traitement des informations

Le but est d'obtenir à partir des informations enregistrées sur bande perforée , l'intensité expérimentale $I(s)$ ou $s^n I(s)$, et les grandeurs qui en découlent , à savoir la fonction $\Delta \sigma(s)$ et l'énergie de liaison de la molécule . Notre effort s'est porté sur la programmation permettant de traiter les informations sur ordinateur (Univac 1108 du Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences d'Orsay) . Des programmes ont été élaborés

TAB LEAU A

obtention d'une courbe expérimentale

64.-



pour effectuer les différentes phases de calcul aboutissant aux résultats finaux . Notre souci a été d'éliminer à chaque fois que celà était possible la part subjective de l'expérimentateur et de traiter les informations sous forme statistique en rejetant les données apparemment aberrantes .

2 - 1. Calcul de la fonction $I(s)$

a) Détermination de la fonction $I(s)$

Un programme permet à partir des densités enregistrées sur bande perforée selon un code binaire de donner les densités en numération décimale et de déterminer le centre du diagramme . Le récepteur ayant été préalablement étalonné en s_1 , on obtient pour chaque cliché la fonction de densité optique $D(s)$. Une méthode d'interpolation fournit les densités D pour des valeurs de s correspondant à un pas de $s = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. . . Après soustraction de la diffusion parasite et correction des intensités expérimentales par le néon , on aboutit à la fonction $I_{\text{ex cor}}(s)$ ou $s^n I_{\text{ex cor}}(s)$ voir paragraphe 3.3) . Les opérations sont résumées sur le tableau synoptique A .

b) Raccordement des domaines expérimentaux

L'opération précédente ne fournit la fonction $I(s)$ que dans un domaine restreint de s , correspondant à la hauteur de chambre à laquelle s'effectue la diffraction . Pour obtenir la fonction $I(s)$ dans un large domaine , nous avons été amenés à opérer aux niveaux 1000 mm - 500 mm - 250 mm ce qui permet de couvrir respectivement les domaines $0,6 \text{ \AA}^{-1} < s < 6 \text{ \AA}^{-1}$, $1,2 \text{ \AA}^{-1} < s < 12 \text{ \AA}^{-1}$ et $2,5 \text{ \AA}^{-1} < s < 25 \text{ \AA}^{-1}$.

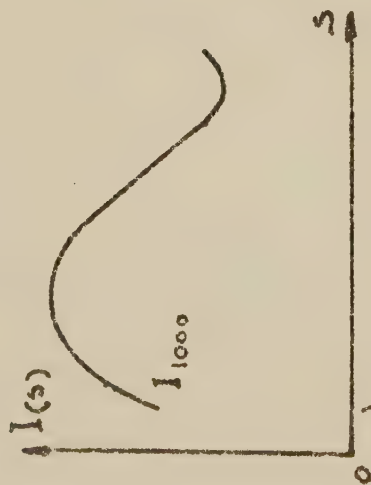
TABLEAU B

raccordement des domaines

66.

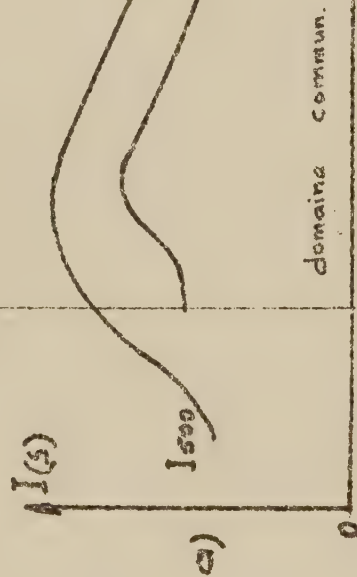
$H = 1000 \text{ mm.}$

$0,6 < s < 6$



$H = 500 \text{ mm.}$

$1,2 < s < 12$



$K_2 \frac{I_{250}}{I_{500}}$

K_{rac}

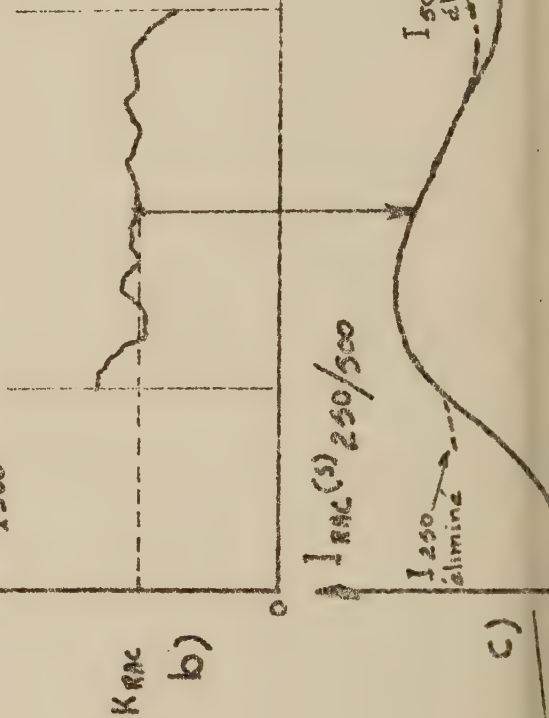
b)

$I_{rac}(s) \frac{250}{500}$

I_{500}
éliminé

I_{250}
éliminé

c)

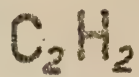


Les intensités expérimentales mesurées étant des intensités relatives , qui varient d'une plaque à l'autre (fluctuations du courant électronique , du temps de pose , du débit de la buse) , et la fonction $I(s)$ pour chaque domaine étant toujours entachée d'incertitude dans la région proche du piège à électrons à cause des perturbations qu'il provoque , ainsi que dans la région extérieure par suite d'une diffusion mal définie , le raccordement de ces domaines est un problème délicat . On l'effectue en calculant le rapport $k(s)$ des intensités dans la zone commune des deux domaines , et en choisissant pour facteur de raccordement la valeur k_{rac} pour laquelle ce rapport demeure sensiblement constant . Après ajustement d'un domaine sur l'autre on choisit le point de raccordement puis on élimine les parties perturbées . Ces opérations s'effectuent en traçant les courbes sur un graphique . Elles sont résumées sur le tableau synoptique B .

4.2 - 2. Calcul de la fonction $\Delta\sigma(s)$ et de ΔE_1

Les trois domaines ayant été raccordés , on normalise la courbe d'intensité expérimentale obtenue sur la courbe d'intensité théorique calculée précédemment . Les opérations sont identiques à celles effectuées pour le raccordement des différents domaines . Le facteur de normalisation , et la borne d'intégration étant choisis par les critères énoncés précédemment , on calcule la fonction $\Delta\sigma(s) = s^4 [I_T(s) - I_{D,E}(s)]$ ainsi que la valeur de l'intégrale $\Delta E_1 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{s_m} \Delta\sigma(s) ds$.

Le calcul est fait pour les intensités théoriques I^B et $I^{P.W.}$. L'énergie de liaison s'en déduit par la relation (94) .



Histogramme des valeurs ΔE_1

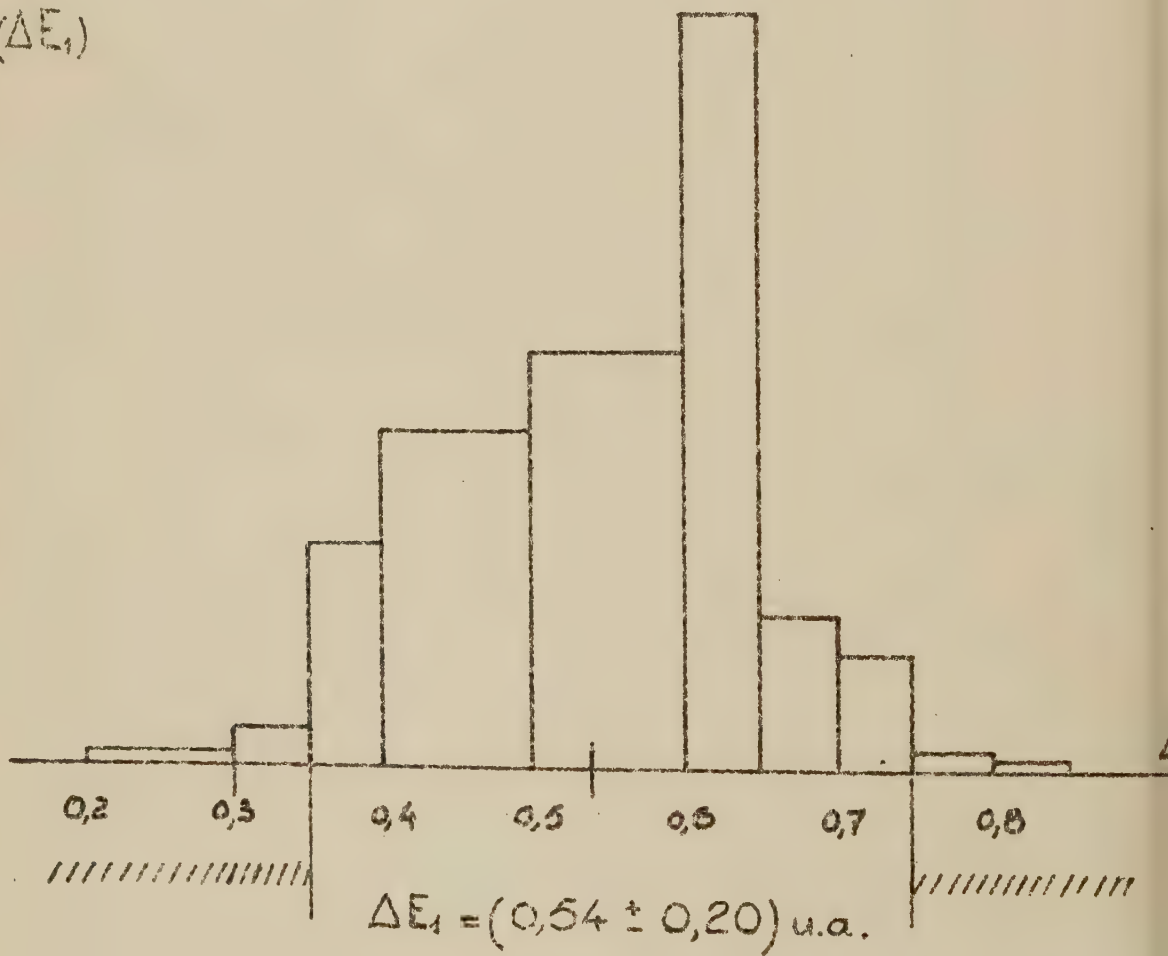
 $N(\Delta E_1)$ 

Fig. 16

- 3. Traitement statistique - Dispersion des résultats

Dans toute détermination d'une grandeur physique , on effectue plusieurs mesures pour en prendre la valeur la plus probable et on évalue l'incertitude commise . Le procédé couramment employé dans ces expériences consiste à obtenir la fonction $I(s)$ à partir de l'intensité moyenne calculée sur 2 ou 3 mesures réalisées dans chaque domaine . Cette méthode fournit une seule valeur des grandeurs mesurées .

Nous avons procédé différemment , en traitant chaque partie de la fonction $I(s)$ indépendamment . Pour chaque niveau de diffraction , nous disposons de n (2 ou 3 clichés) clichés de diffusion par le gaz étudié et de 2 clichés de diffusion par le néon , ce qui nous donne $2n$ "portions" de courbe d'intensité . Chaque courbe ainsi obtenue est raccordée séparément à chacune des courbes du domaine voisin , ce qui donne $(2n)^3$ courbes représentant la fonction $I(s)$. Cette méthode permet d'obtenir la valeur la plus probable de la grandeur mesurée ainsi que la dispersion des résultats . La figure 16 représente l'histogramme des valeurs ΔE_1 dans le cas de C_2H_2 .

CHAPITRE - III

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

1. Molécules diatomiques

1.1 Série $H_2 - N_2 - O_2$

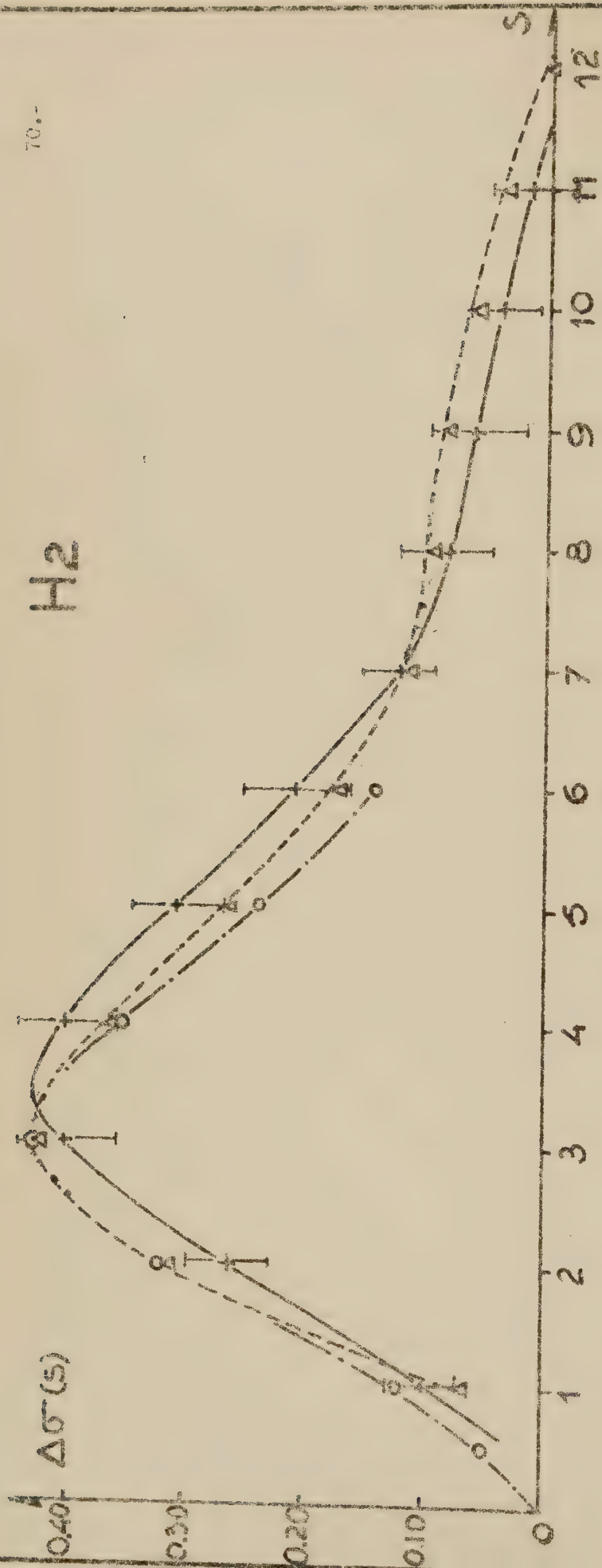
1.2 Série $CO - NO$

2. Molécules polyatomiques

2.1 Série $CO_2 - N_2O$

2.2 Série $C_2H_2 - NH_3$

3. Comparaison des intensités mesurées à celles calculées à partir d'une fonction d'onde moléculaire dans le cas de NH_3 .



+ A. JAEGLÉ - A. DUGUET

Δ D.A. KOHL - R.A. BONHAM

○ THEORIQUE WEINBAUM

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

Pour chaque molécule étudiée , nous avons déterminé la fonction

$$\Delta\sigma(s) = s^4 [I_T(s) - I_{D.E}(s)] , \text{ le terme } \Delta E_1 = \int_0^{s_m} \Delta\sigma(s) ds \text{ et}$$

l'énergie de liaison ΔE de la molécule . Les énergies sont données

dans le système d'unités atomiques (1 u.a. = 27,21 eV)

MOLECULES DIATOMIQUES

1.1 Série des molécules homonucléaires $H_2 - N_2 - O_2$

A. Hydrogène H_2

Pureté du gaz utilisé : 99,999 5 %

La courbe théorique a été calculée avec les paramètres suivants (11)

$$r_{H-H} = 0.7413 \text{ \AA}$$

$$\langle l_{H-H}^2 \rangle^{1/2} = 0.0872 \text{ \AA}$$

La figure 17 montre la courbe représentant la fonction $\Delta\sigma(s)$.

Sur la même graphique , nous avons tracé la courbe expérimentale obtenue par Kohl et Bonham (25) , ainsi que la courbe théorique calculée par Weinbaum (53) à partir d'une fonction d'onde corrélée faisant intervenir 85% de l'énergie de liaison de la molécule . Kohl et Bonham ont choisi leur facteur de normalisation pour obtenir le meilleur accord possible avec la courbe théorique calculée par Weinbaum . La comparaison des courbes montre la similitude des résultats expérimentaux obtenus , (les deux courbes se situent dans la zone commune délimitée par les "barres" d'incertitude) . La fonction $\Delta\sigma(s)$ présente un maximum que nous

trouvons pour une valeur de $s \simeq 3,5 \text{ \AA}^{-1}$. Pour cette valeur, l'écart relatif $\Delta \sigma(s) / s^4 I_T(s)$ est voisin de 16%.

La borne d'intégration a été choisie à $s = 11,5 \text{ \AA}^{-1}$, limite du domaine dans lequel le facteur de normalisation était sensiblement constant (variation de $\pm 4\%$ de $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ à $11,5 \text{ \AA}^{-1}$). Au delà de cette valeur, la diffusion parasite introduit des perturbations importantes du fait qu'elle est du même ordre de grandeur que l'intensité diffusée par la cible.

L'intégration de la fonction $\Delta \sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1 .

$$\Delta E_1 = - \frac{1}{2\pi} \int_{0,5}^{11,5} \Delta \sigma(s) ds$$

soit $\Delta E_1 = (-0,144 \pm 0,015) \text{ u.a.}$

valeur que nous pouvons comparer à celle déterminée par Kohl et Bonham

$$\Delta E_1 = (-0,176 \pm 0,026) \text{ u. a.}$$

ce qui donne pour l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}} = (-0,144 \pm 0,015) - 0,014 + 0 = (-0,158 \pm 0,015) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie spectroscopique

$$(54) : \Delta E = -0,1645 \text{ u.a.}$$

N₂

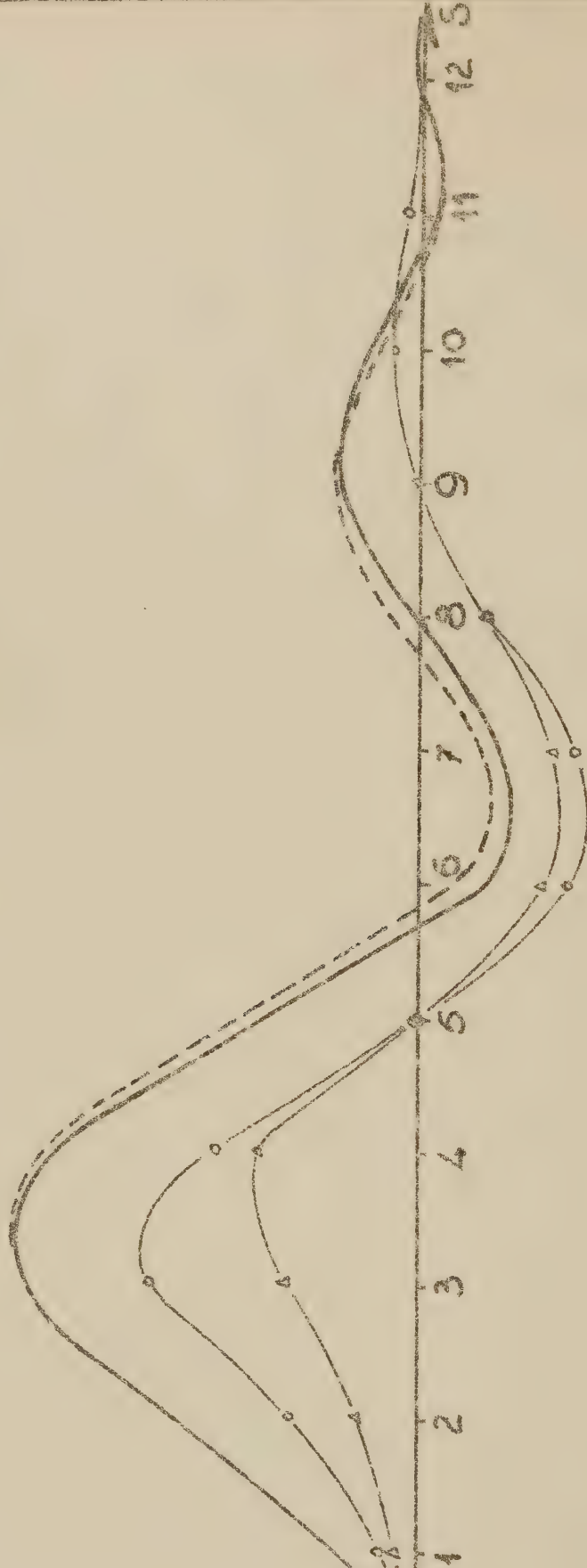
73.-

-- P₀W₀

-- BORN

$\Delta\sigma^-(s)$

-3 -2 -1 0 1 2

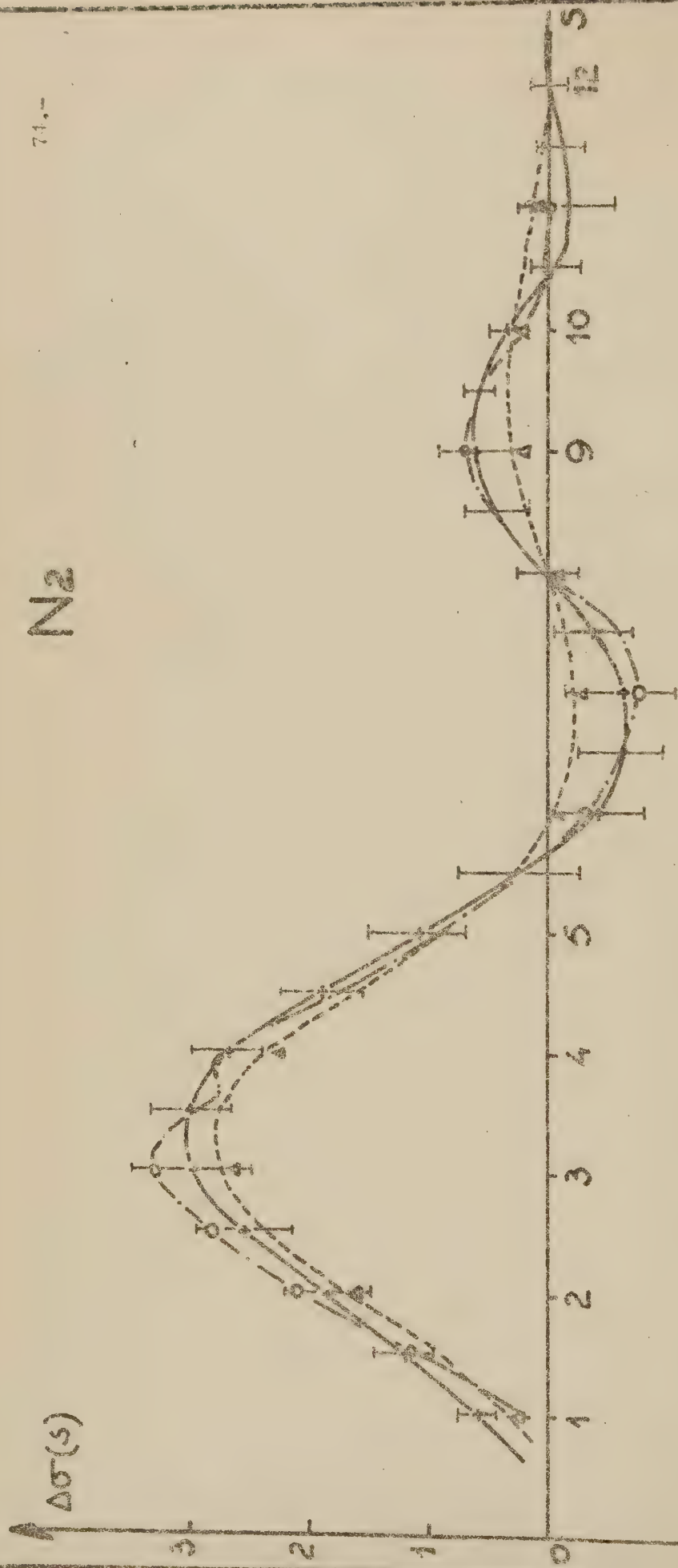


$\circ \Delta\sigma_{\text{me}}$
 $\Delta \Delta\sigma_{\text{elast.}}$

D.A. Kohl - L.S. Bartell

N₂

74.-



+ A. JAEGLE - A. DUGUET

Δ D.A. KOHL - R.A. BONHAM

○ R.A. BONHAM - M. FINK - D.A. KOHL

B. Azote N_2

Pureté du gaz utilisé : 99,998%

Les courbes théoriques $I_T(s)$ ont été calculées avec les paramètres suivants (11) :

$$r_{N-N} = 1,0976 \text{ \AA} \quad < l_{N-N}^2 >^{1/2} = 0,0320 \text{ \AA}$$

La figure 18 montre les courbes représentant la fonction $\Delta\sigma(s)$, l'une correspondant à $I_T^B(s)$, l'autre à $I_T^{P.W.}(s)$. Le décalage observé entre ces deux courbes dans le domaine de s compris entre $3 \text{ \AA}^{-1}$ et $12 \text{ \AA}^{-1}$ provient des facteurs de diffusion élastique utilisés, différents pour les deux courbes (voir §II 3)

Sur le graphique 19 nous avons représenté nos résultats expérimentaux ainsi que ceux obtenus par Kohl et Bonham (25) par une méthode photographique et ceux obtenus par Bonham, Fink et Kohl (55) par une méthode de comptage. La comparaison montre la similitude des résultats obtenus. La fonction $\Delta\sigma(s)$ présente un maximum principal pour $s \simeq 3,2 \text{ \AA}^{-1}$, (pour lequel $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s)$ est voisin de 11%) suivi d'un minimum pour $s \simeq 6,8 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) \simeq 0,6\%$) et d'un maximum secondaire pour $s \simeq 9,2 \text{ \AA}^{-1}$. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Kohl et Bartell (30) à partir de calculs théoriques. Dans ce travail, les auteurs déterminent les variations d'intensité correspondant à la fonction de M. Roux ($\Delta\sigma_{ne}(s)$ et $\Delta\sigma_{el}(s)$) se rapportent respectivement aux variations des termes d'interférences noyau - électrons planétaires et aux variations dues à la diffusion

élastique - chacune de ces grandeurs représentant la différence entre la valeur $\sigma(s)$ calculée à partir de fonctions d'onde moléculaires Hartree-Kock et la valeur $\sigma(s)$ calculée à partir du modèle de Debye et Ehrenfest en prenant des fonctions d'onde atomiques Hartree - Fock) .

La borne d'intégration a été choisie à $s = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$ (variation du facteur de normalisation de $\pm 2\%$ entre $s = 11,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$. Entre $s = 10 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 15 \text{ \AA}^{-1}$, la variation est de $\pm 5\%$) .

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1 .

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0,5}^{13,5} \Delta\sigma(s) ds$$

soit $\Delta E_1 = (-0,74 \pm 0,20) \text{ u.a.}$

valeur que nous pouvons comparer à celles trouvée respectivement par :

Kohl et Bonham : $\Delta E_1 = (-0,82 \pm 0,15) \text{ u.a}$

et Bonham , Fink et Kohl : $\Delta E_1 = -0,90 \text{ u.a}$

D'où pour l'énergie de liaison de la molécule d'azote :

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

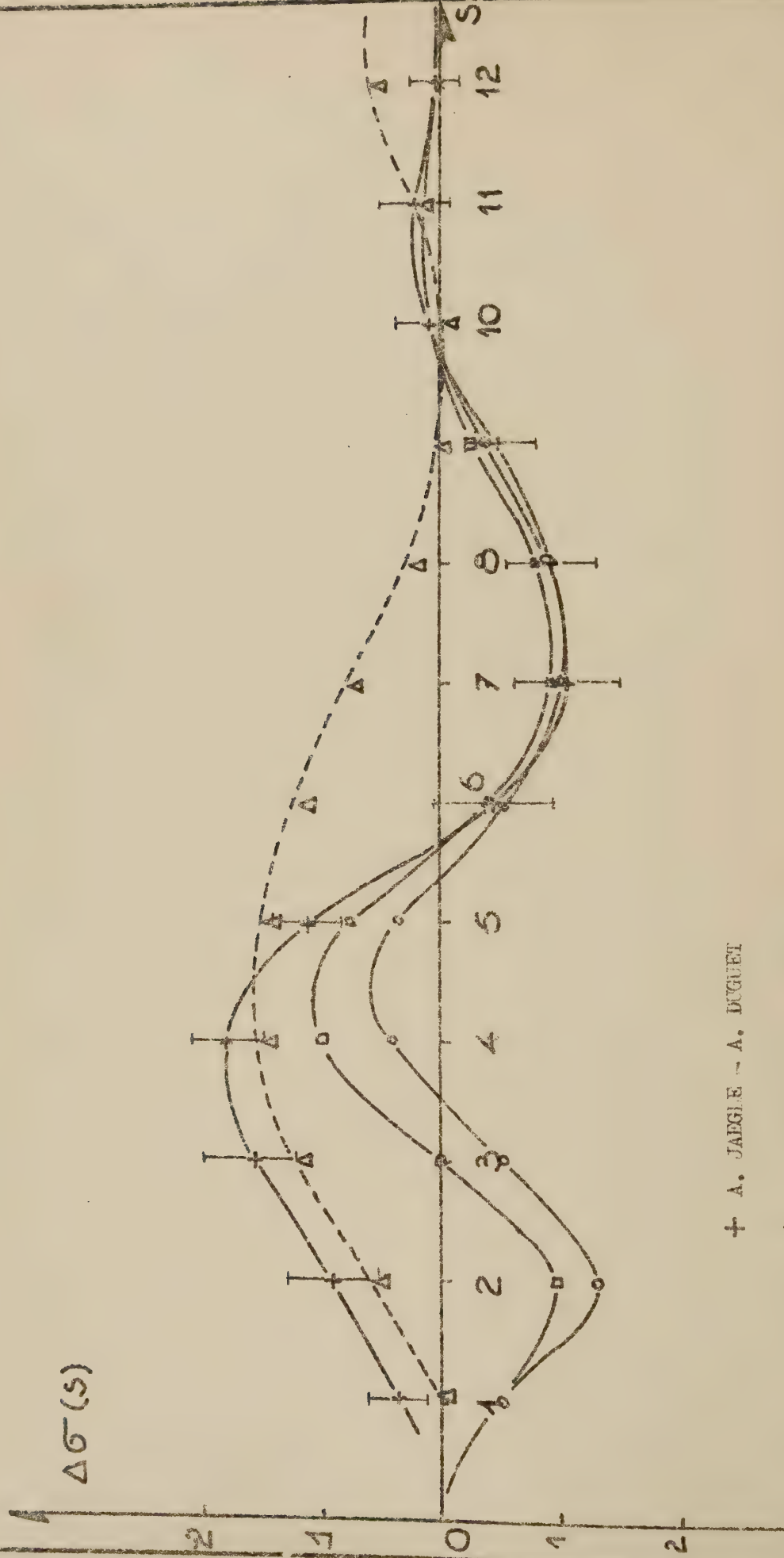
$$= (-0,74 \pm 0,20) - 0,26 + 0,37 = (-0,63 \pm 0,20) \text{ u.a}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie spectroscopique

(54) : $\Delta E = -0,36 \text{ u.a.}$

O₂

77.--



+ A. JAEGLE - A. DUGUET

Δ D.A. KOHL - R.A. BONHAM

$\circ \Delta\sigma_{ne}^-(s)$

C. Oxygène O_2

Pureté du gaz utilisé : 99,998%

La courbe théorique a été calculée avec les paramètres suivants (11)

$$r_{O-O} = 1,2074 \text{ \AA}$$

$$\langle l_{O-O}^2 \rangle^{1/2} = 0.0365 \text{ \AA}$$

La figure 20 montre la courbe représentant la fonction $\Delta\sigma(s)$. Sur le même graphique nous avons tracé la courbe expérimentale obtenue par Kohl et Bonham (25). Nous constatons une différence appréciable dans l'allure de ces deux courbes. Dans nos expériences, la fonction $\Delta\sigma(s)$ a une allure oscillante avec un maximum vers $s \simeq 4 \text{ \AA}^{-1}$ pour lequel $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s)$ est voisin de 4% et un minimum vers $s \simeq 7.2 \text{ \AA}^{-1}$. Dans celles de Kohl et Bonham $\Delta\sigma(s)$ ne présente pas d'oscillation, elle a un maximum moins marqué vers $s \simeq 4.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Kohl et Bartell (30). La borne d'intégration a été choisie à $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$, limite du domaine dans lequel le facteur de normalisation était sensiblement constant (variation de $\pm 1\%$ de $s = 10 \text{ \AA}^{-1}$ à $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$)

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1 .

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0,5}^{13} \Delta\sigma(s) ds$$

$$\text{soit } \Delta E_1 = (-0,38 \pm 0,15) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle trouvée par

$$\text{Kohl et Bohan} \quad : \Delta E_1 = (-0,77 \pm 0,06) \text{ u.a.}$$

D'où l'énergie de liaison de la molécule d'oxygène .

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

$$= (-0,38 \pm 0,15) - 0,19 + 0,51 = (-0,06 \pm 0,15) \text{ u.a.}$$

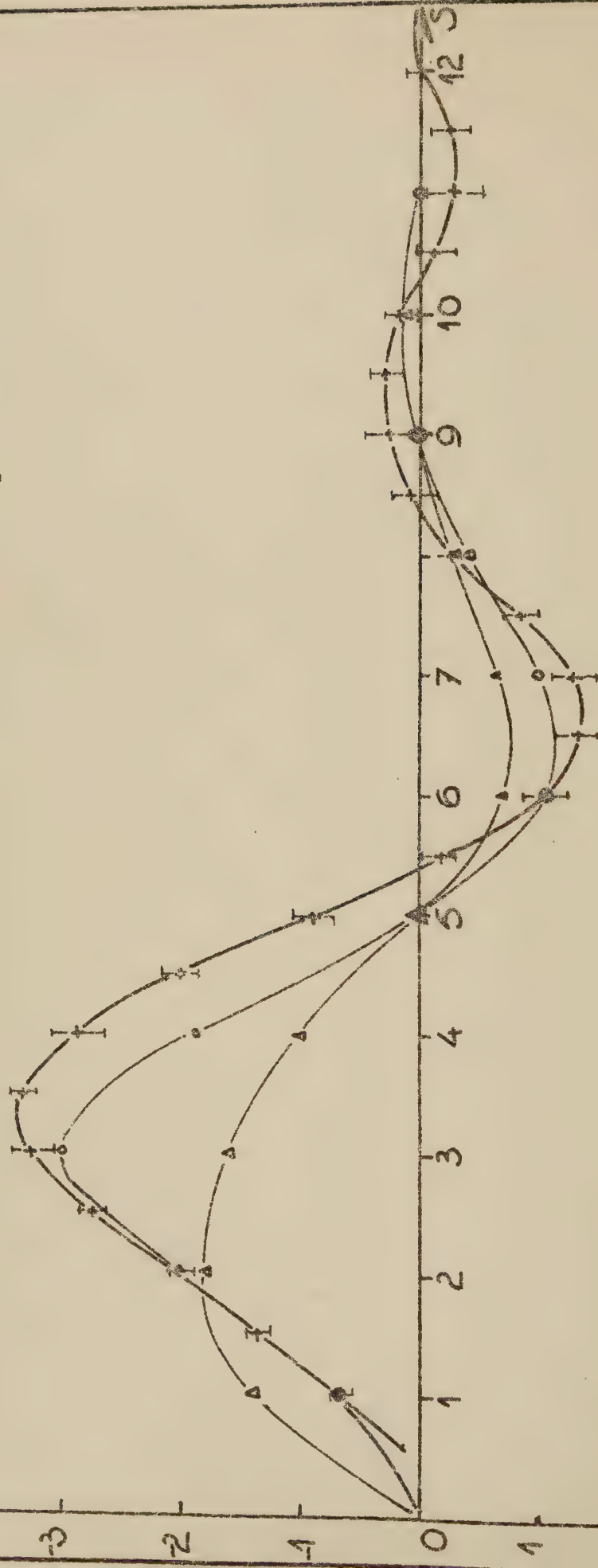
Valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie spectroscopique (54) :

$$\Delta E = -0,19 \text{ u.a.}$$

$\Delta\sigma^- (s)$

CO

80.-



$\circ \Delta\sigma_{\text{ne}}(s)$

$\Delta \Delta\sigma_{\text{elast}}(s)$

D.A. KOHL - L.S. BARTELL

1.2 Série des molécules hétéronucléaires CO - NO

A. Oxyde de carbone CO

Pureté du gaz utilisé : 99,995%

La courbe théorique a été calculée en utilisant les paramètres suivants

$$r_{\text{C-O}} = 1.1282 \text{ \AA}$$

$$\langle l^2_{\text{C-O}} \rangle^{1/2} = 0.0337 \text{ \AA}$$

La figure 21 montre la courbe représentant la fonction $\Delta\sigma(s)$.

Celle-ci présente une allure oscillante avec un maximum principal à $s \simeq 3.4 \text{ \AA}^{-1}$ pour lequel $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s)$ est environ 15%, et un minimum à $s \simeq 6,7 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) = 1.7\%$ suivi d'un maximum secondaire à $s \simeq 9.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Kohl et Bartell(30)

La borne d'intégration a été choisie à $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$, variation de $\pm 3\%$ de $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ à $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$; variation de $\pm 5\%$ de $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ à $s = 19 \text{ \AA}^{-1}$.

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur de ΔE_1

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0.5}^{13} \Delta\sigma(s) ds$$

soit

$$\Delta E_1 = (-0,58 \pm 0.20) \text{ u.a.}$$

D'où l'énergie de liaison de la molécule

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

$$\Delta E = (-0.58 \pm 0.20) - 0.23 + 0.41 = (-0.40 \pm 0.20) \text{ u.a.}$$

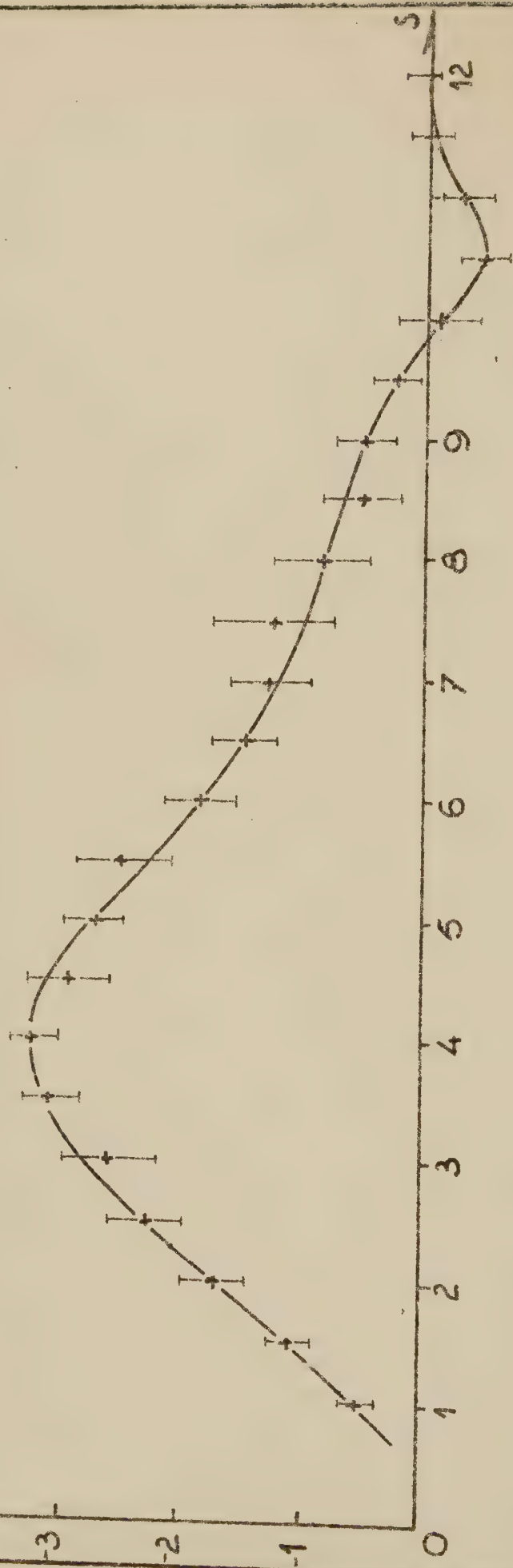
valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie spectroscopique (54)

$$\Delta E = -0.41 \text{ u.a.}$$

$\Delta\sigma^-(s)$

NO

83.-



B . Bioxyde d'azote NO

Pureté du gaz utilisé : 98,5%

La courbe théorique a été calculée en utilisant les paramètres suivants

$$r_{N-O} = 1.1508 \text{ \AA}$$

$$\langle l_{N-O}^2 \rangle^{1/2} = 0.0344 \text{ \AA}$$

La figure 22 montre la courbe représentant la fonction $\Delta\sigma(s)$. On note un maximum de la fonction pour $s \simeq 4 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) \simeq 10\%$)

La borne d'intégration a été choisie à $s = 14 \text{ \AA}^{-1}$ (variation du facteur de normalisation de 1% entre $s = 10 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 14 \text{ \AA}^{-1}$, variation de 3% entre $s = 10 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 20 \text{ \AA}^{-1}$)

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0.5}^{14} \Delta\sigma(s) ds$$

$$\text{soit } \Delta E_1 = (-1.27 \pm 0.30) \text{ u.a.}$$

D'où pour l'énergie de liaison de la molécule

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

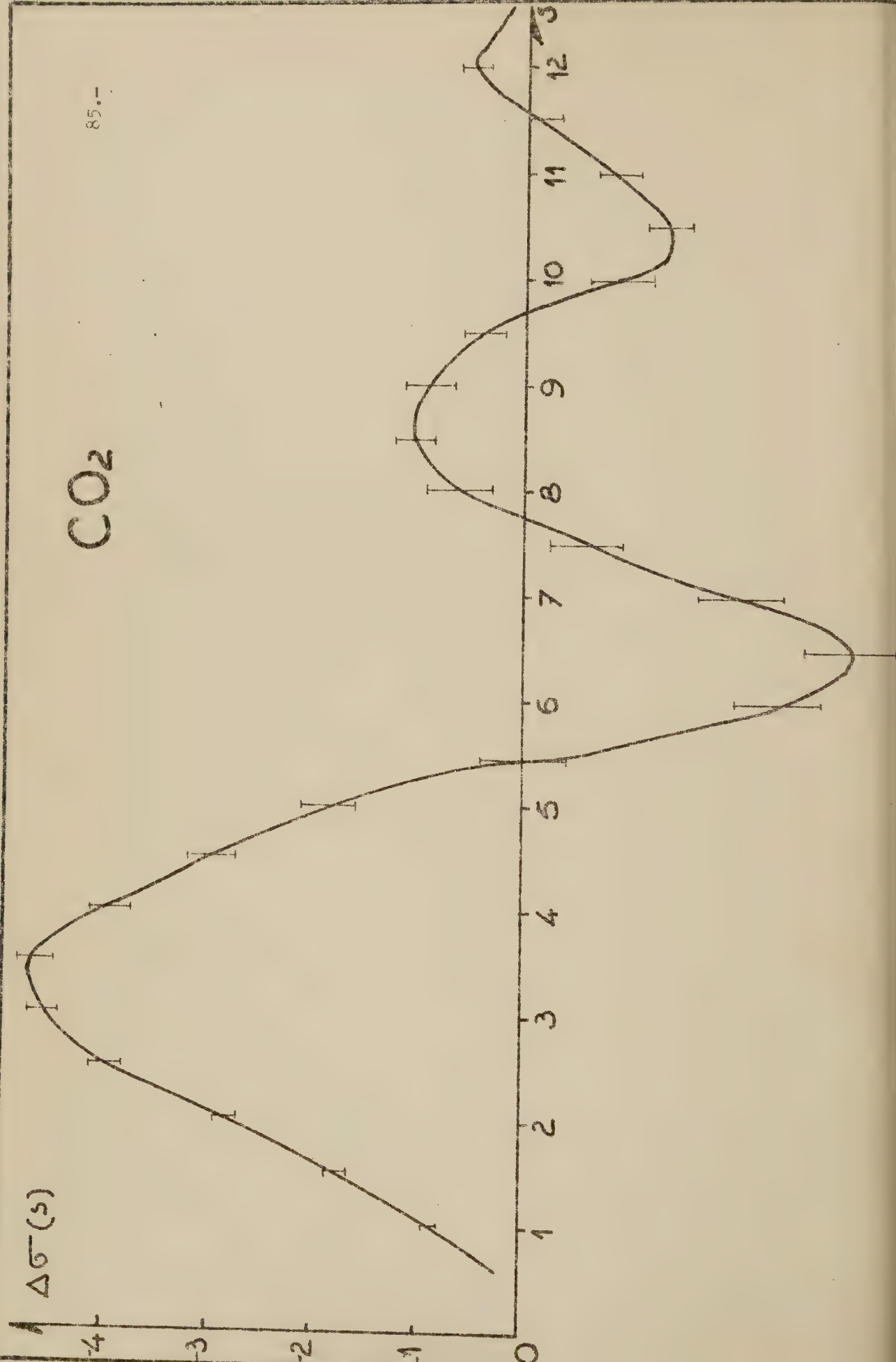
$$\Delta E = (-1.27 \pm 0.30) - 0.23 + 0.44 = (-1.06 \pm 0.30) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie spectroscopique

(54)

$$\Delta E = -0.24 \text{ u.a.}$$

CO₂



2. MOLECULES POLYATOMIQUES

2.1 Série isoélectronique $\text{CO}_2 - \text{N}_2\text{O}$

A. Anhydride carbonique CO_2

Pureté du gaz utilisé : 99,998%

L'intensité théorique a été calculée en utilisant les deux séries de paramètres suivants (56) (58) , afin de pouvoir discuter de leur influence sur la détermination de la fonction $\Delta\sigma(s)$ (voir chapitre III)

	(58)	(56)
$r_{\text{C-O}}$	$= 1,1646 \text{ \AA}$	$1,167 \text{ \AA}$
$r_{\text{O-O}}$	$= 2,3245 \text{ \AA}$	$2,327 \text{ \AA}$
$\langle l_{\text{C-O}}^2 \rangle^{1/2}$	$= 0,0345 \text{ \AA}$	$0,036 \text{ \AA}$
$\langle l_{\text{O-O}}^2 \rangle^{1/2}$	$= 0,0392 \text{ \AA}$	$0,035 \text{ \AA}$

La figure 23 représente la fonction $\Delta\sigma(s)$. Celle-ci présente une allure oscillante avec des maxima situés à $s \simeq 3,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) \simeq 12\%$) , $12 \text{ \AA}^{-1}$ et des minima situés à $s \simeq 6,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) \simeq 2,8\%$, $10,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les oscillations s'étendent en s'amortissant jusqu'à $s \simeq 19 \text{ \AA}^{-1}$.

La borne d'intégration a été choisie à $s = 19 \text{ \AA}^{-1}$ (variation de facteur de normalisation de $\pm 2\%$ entre $s = 15,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 19 \text{ \AA}^{-1}$) .

L'intégration de la fonction $\Delta \sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0,5}^{19} \Delta \sigma(s) ds$$

Soit $\Delta E_1 = (-1,16 \pm 0,30) \text{ u.a.}$

valeur que nous pouvons comparer à celle déterminée lors d'une mesure précédente (56) limitée à $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$

$$\Delta E_1 = (-0,82 \pm 0,20) \text{ u.a.}$$

à celle déterminée par Fink et Bonham (57) au moyen d'une méthode par comptage

$$\Delta E_1 = -4,37 \text{ u.a.}$$

ce qui donne pour l'énergie de liaison : $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$

$$\Delta E = (-1,16 \pm 0,30) - 0,43 + 0,66 = (-0,93 \pm 0,30) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue indirectement à partir de l'énergie de dissociation (égale au signe près à l'énergie de liaison) de la molécule CO_2 ; $D(\text{CO} + \text{O}) = 0,20 \text{ u.a.}$ (59) , et d'autre part de l'énergie de dissociation de la molécule CO ; $D(\text{C} + \text{O}) = 0,41 \text{ u.a.}$ (54) ce qui donne pour l'énergie de liaison de la molécule CO_2 :

$$\Delta E = -0,61 \text{ u.a.}$$

N_2O

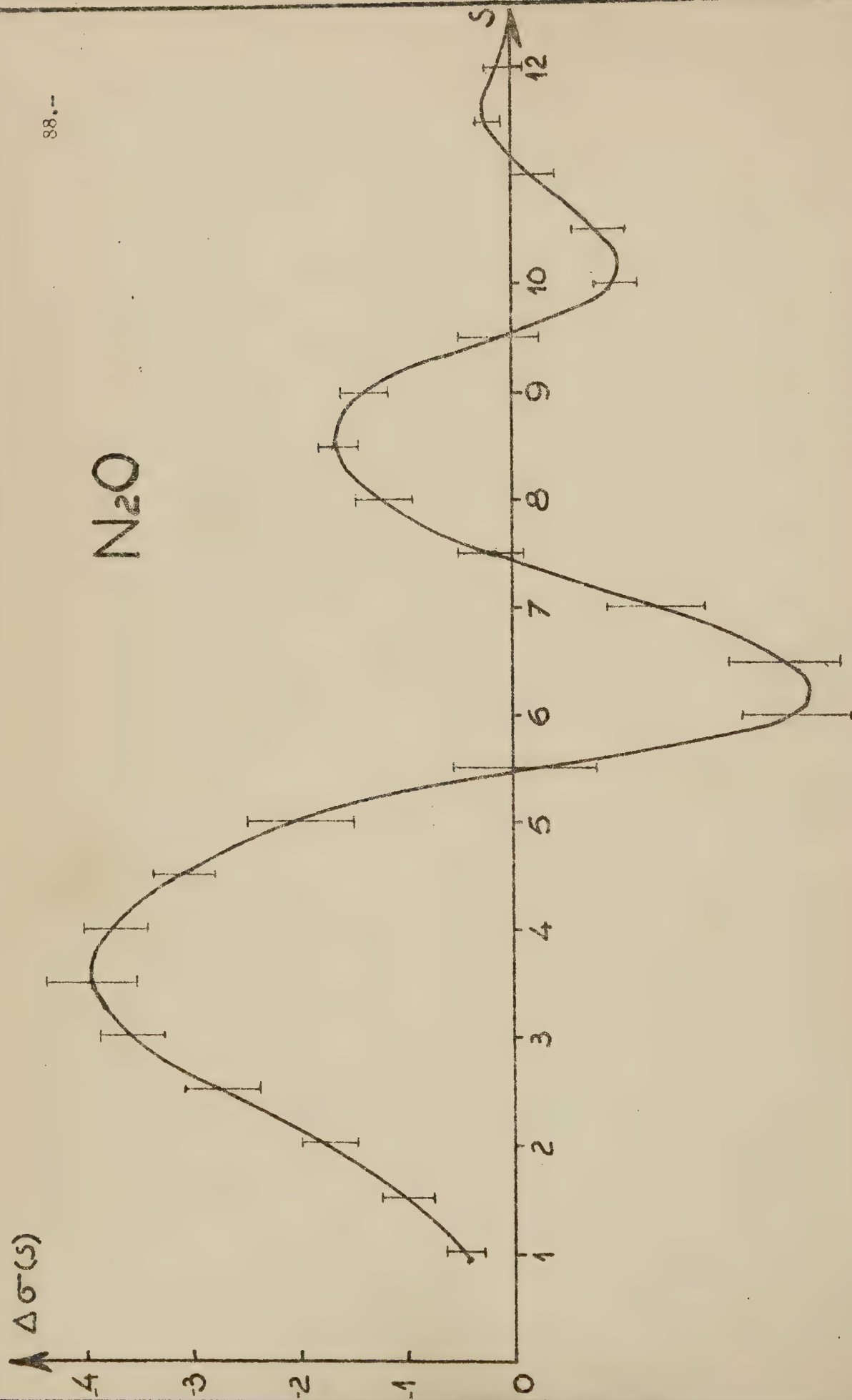
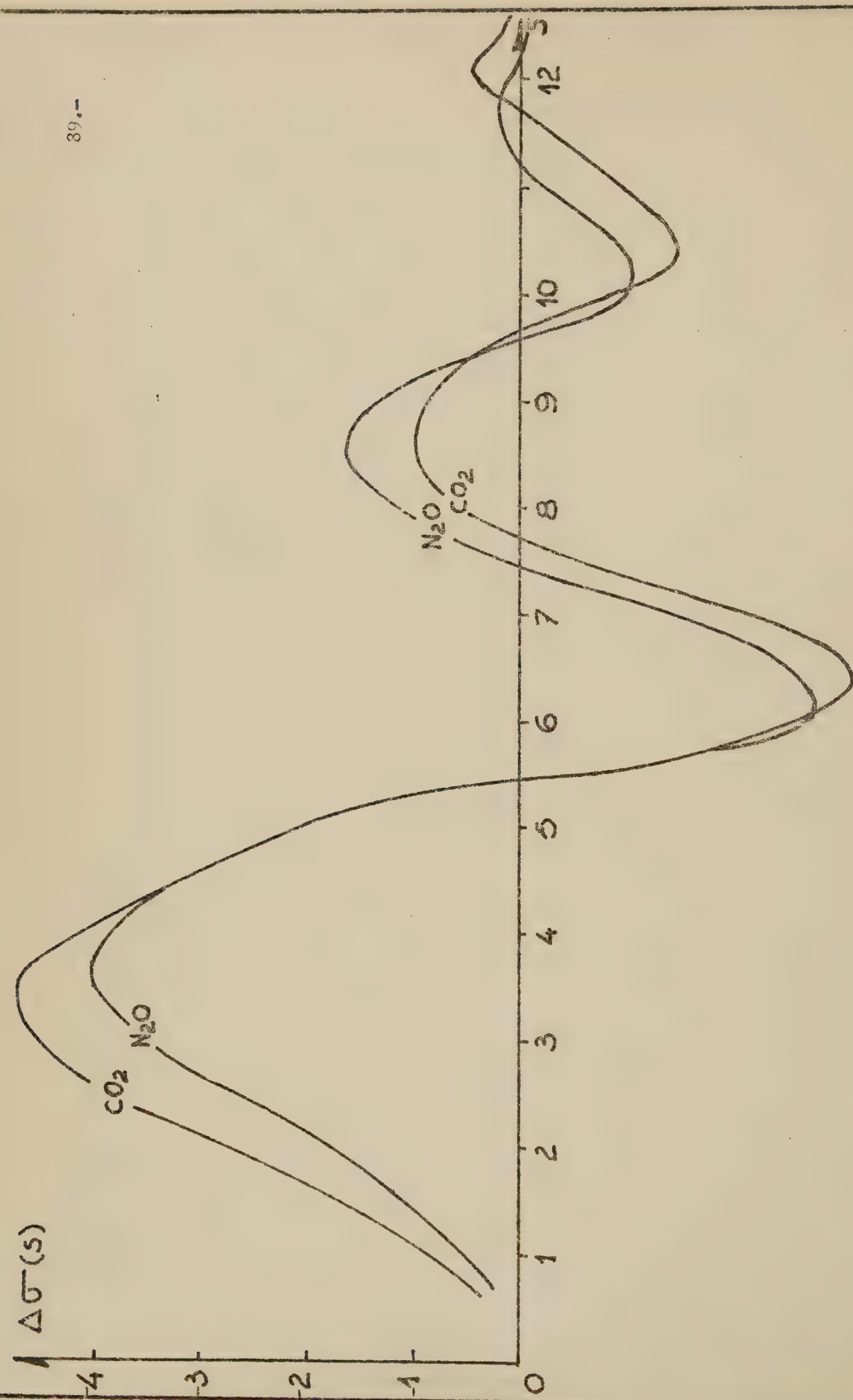


Fig. 24



B. Protoxyde d'azote N_2O

Pureté du gaz utilisé : 99,99%

L'intensité théorique a été calculée en utilisant les paramètres suivants (60) , (61)

$$\begin{aligned} r_{N_1 - N_2} &= 1.126 \text{ \AA} & \langle 1^2_{N_1 N_2} \rangle^{1/2} &= 0.0346 \text{ \AA} \\ r_{N_1 - O} &= 2.312 \text{ \AA} & \langle 1^2_{N_2 O} \rangle^{1/2} &= 0.0357 \text{ \AA} \\ r_{N_2 - O} &= 1.186 \text{ \AA} & \langle 1^2_{N_2 O} \rangle^{1/2} &= 0.0418 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La figure 24 représente la fonction $\Delta\sigma(s)$. Celle-ci montre une allure oscillante avec des maxima et des minima situés pour des valeurs voisines de celles de la molécule isoélectronique CO_2 .

Pour le premier maximum à $s \simeq 3,6 \text{ \AA}^{-1}$; $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s) \simeq 10\%$

La figure 25 montre la similitude des fonctions $\Delta\sigma(s)$ pour ces deux molécules isoélectroniques (bien que les liaisons soient différentes pour les molécules) .

La borne d'intégration a été choisie à $s = 14 \text{ \AA}^{-1}$ (variation du facteur de normalisation de $\pm 1,5 \%$ entre $s = 8 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 14 \text{ \AA}^{-1}$)

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1

$$\Delta E_1 = - \frac{1}{2\pi} \int_{0.5}^{14} \Delta\sigma(s) ds$$

$$\text{soit } \Delta E_1 = (- 0.90 \pm 0.30) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle déterminée par Bonham et Fink (57) au moyen d'une méthode de comptage

$$\Delta E_1 = - 3.44 \text{ u.a.}$$

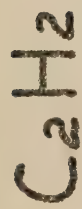
ce qui donne pour l'énergie de liaison $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$

$$\Delta E = (-0.90 \pm 0.30) - 0.46 + 0.63 = (-0.67 \pm 0.30) \text{ u.a.}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue indirectement à partir de mesures thermochimiques :

$$\Delta E = -0.42 \text{ u.a.}$$

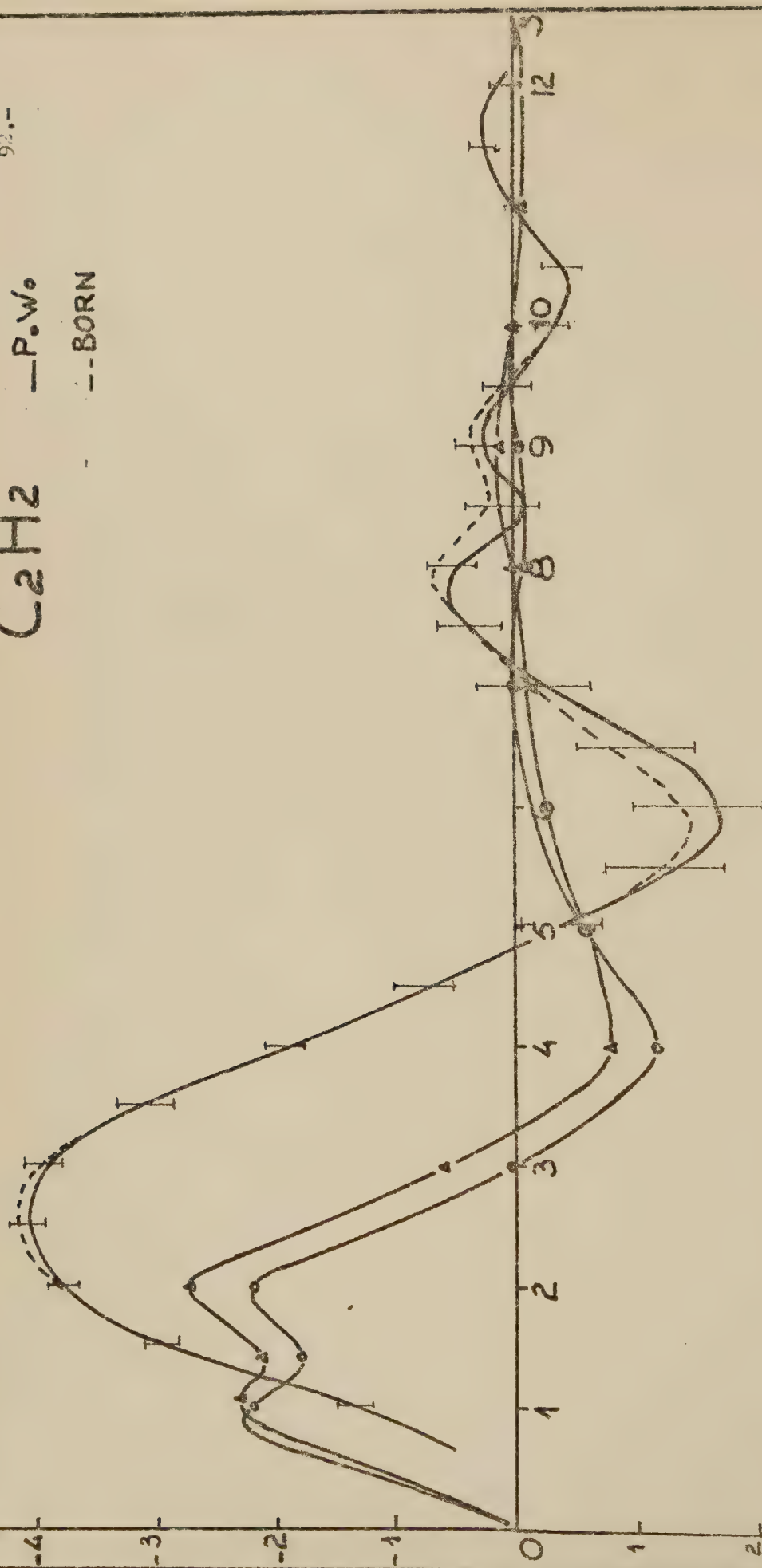
$\Delta \sigma^- (s)$



92.-

— P.W.

-- BORN



$C_2 \left\{ \begin{array}{l} \Delta \sigma_{ne}^- \\ \Delta \sigma_{elast}^- \end{array} \right.$

D.A. KOHL -- I.S. BARTELL

2.2 Série $C_2 H_2 - NH_3$ A. Acétylène $C_2 H_2$

Pureté du gaz utilisé : 99,5%

L'intensité théorique a été calculée en utilisant les paramètres suivants (58)

$$\begin{aligned} r_{C_1-C_1} &= 1,2112 \text{ \AA} & \langle 1^2_{CO} \rangle^{1/2} &= 0,0347 \text{ \AA} \\ r_{C_1-H_1} &= 1,0786 \text{ \AA} & \langle 1^2_{C_1 H_1} \rangle^{1/2} &= 0,0728 \text{ \AA} \\ r_{C_1-H_2} &= 2,277 \text{ \AA} & \langle 1^2_{C_1 H_2} \rangle^{1/2} &= 0,0856 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La figure 26 représente la fonction $\Delta\sigma(s)$. Celle-ci présente un maximum principal pour $s \simeq 2,6 \text{ \AA}^{-1}$ (pour lequel $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s)$ est voisin de 25%). On note ensuite l'amortissement rapide des oscillations. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Kohl et Bartell (30) pour la molécule C_2 .

La borne d'intégration a été choisie à $s = 12 \text{ \AA}^{-1}$ (variation du facteur de normalisation de $\pm 2\%$ entre $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 12 \text{ \AA}^{-1}$).

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1 .

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0.5}^{12} \Delta\sigma(s) ds$$

$$\text{soit } \Delta E_1 = (-0.54 \pm 0.20) \text{ u.a.}$$

Ce qui donne pour l'énergie de liaison

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

$$\Delta E = (-0.54 \pm 0.20) - 0.27 + 0.31 = (-0.50 \pm 0.20) \text{ u.a}$$

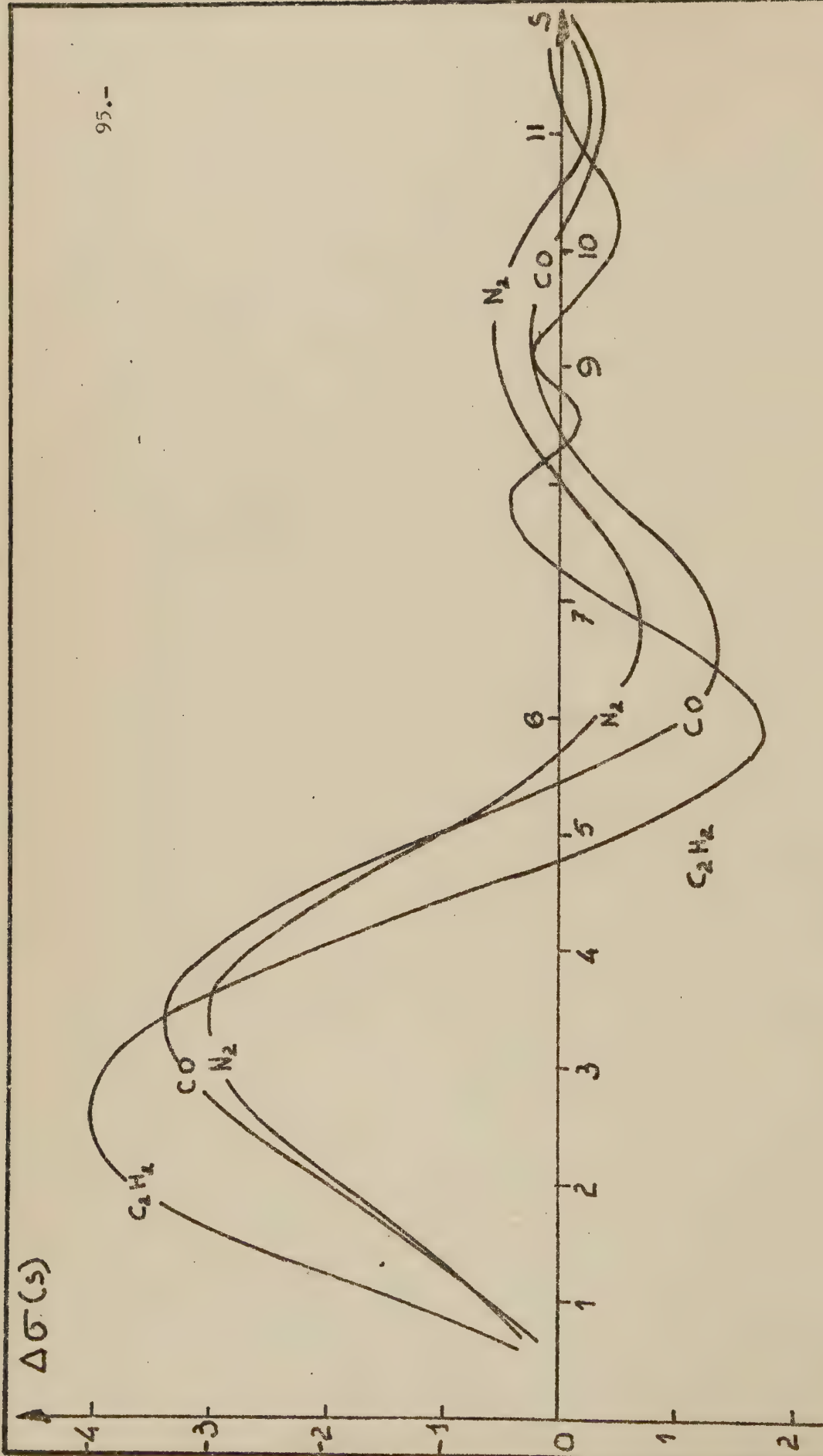


Fig. 27

valeur que nous pouvons comparer à la valeur obtenue par voie thermochimique (54) $\Delta E = - 0.62$ u.a.

Sur la figure 27 , nous avons reporté les fonctions $\Delta\sigma(s)$ pour la série isoélectronique $N_2 - CO - C_2H_2$. On peut remarquer la similitude dans l'allure générale des courbes , représentant N_2 et CO , bien que les liaisons soient différentes dans ces molécules .

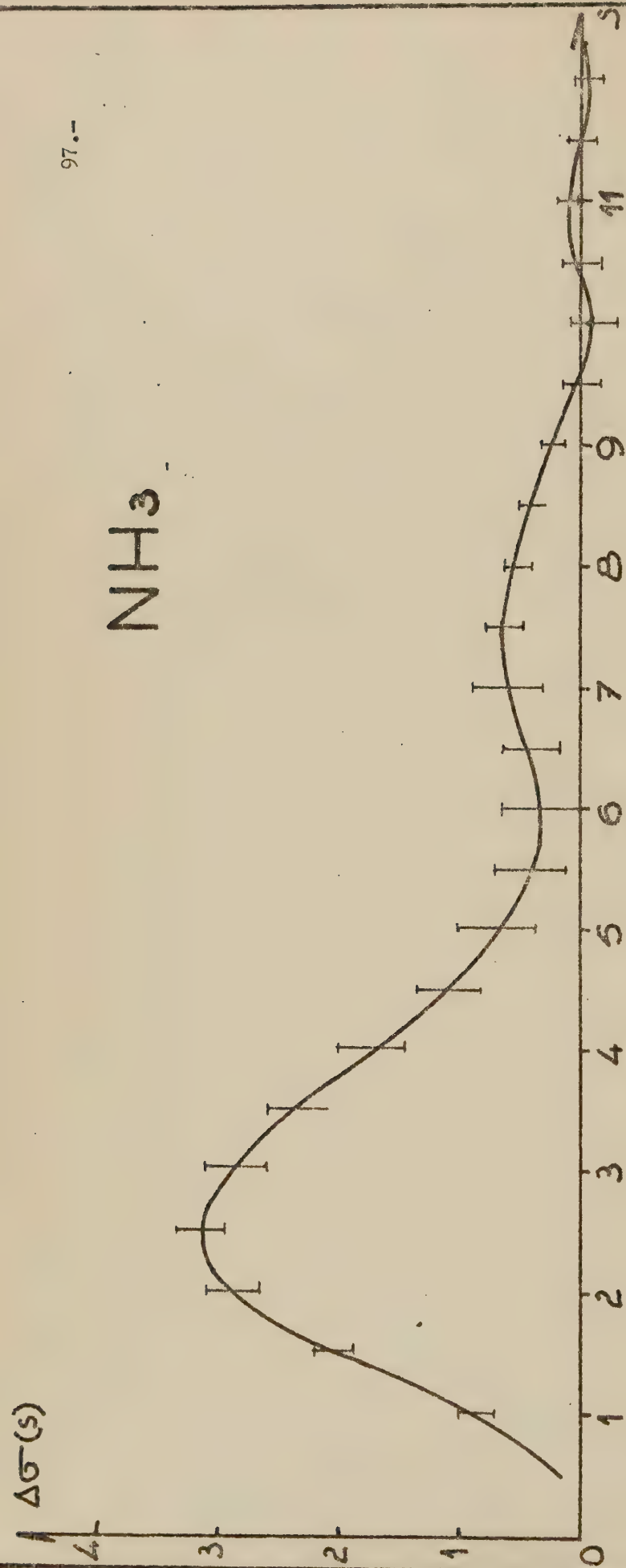
NH_3 

Fig. 28

B. Ammoniac NH_3

Pureté du gaz utilisé : 99,6%

L'intensité théorique a été calculée avec les paramètres suivants (62)

$$\begin{aligned} r_{\text{N-H}} &= 1.025 \text{ \AA} & \langle l_{\text{N-H}}^2 \rangle^{1/2} &= 0.073 \text{ \AA} \\ r_{\text{H-H}} &= 1.654 \text{ \AA} & \langle l_{\text{H-H}}^2 \rangle^{1/2} &= 0.125 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La figure 28 représente la fonction $\Delta\sigma(s)$. Elle présente un maximum à $s \simeq 25 \text{ \AA}^{-1}$ pour lequel $\Delta\sigma(s)/s^4 I_T(s)$ est voisin de 32%.

La borne d'intégration a été choisie à $s = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$ (variation du facteur de normalisation de $\pm 5\%$ entre $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ et $s = 13,5 \text{ \AA}^{-1}$)

L'intégration de la fonction $\Delta\sigma(s)$ conduit à la valeur du terme ΔE_1

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2\pi} \int_{0.5}^{13.5} \Delta\sigma(s) ds$$

soit $\Delta E_1 = (-0.63 \pm 0.25) \text{ u.a.}$

ce qui nous donne pour l'énergie de liaison

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}} \\ &= (-0.63 \pm 0.20) - 0.18 + 0.19 = (-0.62 \pm 0.20) \text{ u.a.} \end{aligned}$$

valeur que nous pouvons comparer à celle obtenue par voie thermochimique (54) : $\Delta E = -0.44 \text{ u.a.}$

Les résultats obtenus pour les molécules étudiées sont récapitulés dans le tableau C.

T A B L E A U - C

ENERGIE DE LIAISON

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi} \left(\Delta \sigma(s) \, ds + \frac{1}{2\pi} \int ds \, s^4 \left[I_{DE} - I_A \right] \right) + E_{\text{cor}}$$

$$= \Delta E_1 + \Delta E_2 + E_{\text{cor}}$$

MOLECULES	ΔE_1 AJ - AD	ΔE_2	E_{COR}	ΔE AJ - AD	ΔE D.A.K.-E.A.B M.F	ΔE SPECTRO THERMO
H ₂	- 0,143 ± 0,015	- 0,014	0	-0,158 ± 0,015	-0,190 ± 0,026	- 0,1645
N ₂	- 0,746 ± 0,20	- 0,26	0,37	- 0,63 ± 0,20	-0,71±0,15 -0,79	- 0,36
O ₂	- 0,38±0,20	- 0,19	0,51	- 0,06 ± 0,20	- 0,45 ± 0,06	- 0,19
CO	- 0,58 ± 0,20	- 0,23	0,41	- 0,40 ± 0,20		- 0,41
NO	- 1,27 ± 0,30	- 0,23	0,44	- 1,06 ± 0,30		- 0,24
CO ₂	- 1,16 ± 0,30	- 0,43	0,66	- 0,93 ± 0,30	- 4,14	- 0,61
N ₂ O	- 0,90 ± 0,30	- 0,46	0,63	- 0,67 ± 0,30	- 3,27	- 0,42
C ₂ H ₂	-0,54 ± 0,20	- 0,27	0,31	- 0,50 ± 0,20		- 0,62
NH ₃	- 0,63 ± 0,20	- 0,18	0,19	- 0,62 ± 0,20		- 0,44

Energies en unité atomique 1 u.a. = 27,21 ev

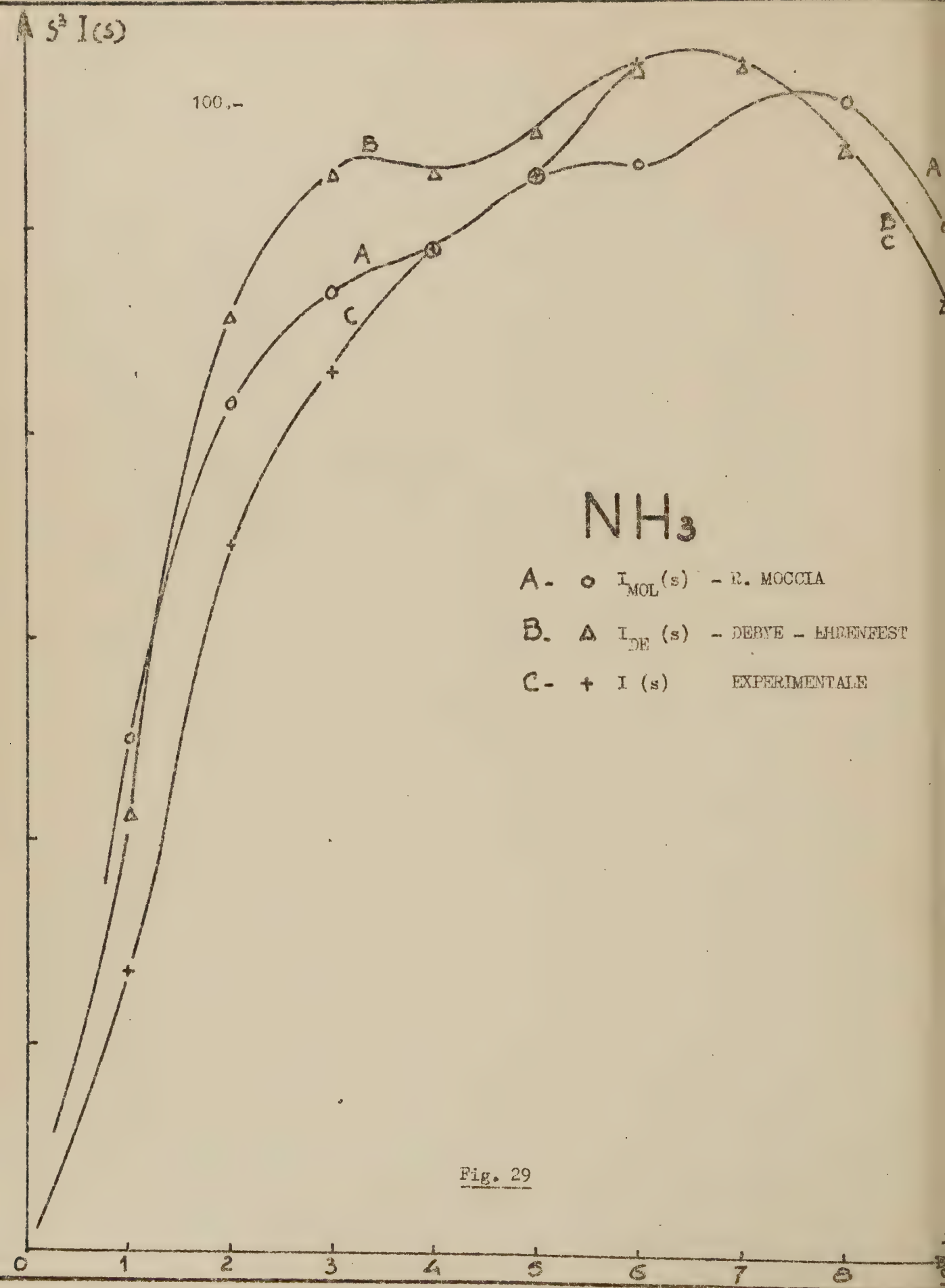


Fig. 29

3. Comparaison des intensités mesurées à celles calculées à partir d'une fonction d'onde moléculaire .

La diffraction des électrons permet de tester les fonctions d'onde atomiques ou moléculaires . Dans cette voie , nous avons comparé pour la molécule d'ammoniac (fig. 29) les intensités mesurées à celles calculées d'une part à partir du modèle de Debye et Ehrenfest et d'autre part , celles calculées par C. Tavard (31) à partir d'une fonction d'onde de R. Moccia (34) . Des mesures préliminaires (22, 24) ont été faites dans ce domaine . On peut remarquer sur le graphique que les valeurs expérimentales sont en meilleur accord avec les "valeurs Moccia" que les valeurs "Debye - Ehrenfest " jusqu'à $s \approx 7 \text{ \AA}^{-1}$. Au delà la situation est inversée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la fonction d'onde de Moccia décrit mal la densité électronique au voisinage de l'atome d'azote , ce qui se répercuterait pour des valeurs de s grandes .

CHAPITRE - IV

INCERTITUDES SUR LES MESURES

Les valeurs trouvées pour l'énergie de liaison des molécules étudiées s'écartent légèrement de celles déterminées par voie spectroscopique ou par voie thermochimique .

Les incertitudes indiquées correspondent à la dispersion des résultats et sont propres à la méthode employée . L'évaluation de l'énergie de liaison repose sur la comparaison des intensités mesurées $I(s)$ à celles calculées I_{DE} dans l'approximation de Debye et Ehrenfest , les incertitudes sont donc d'une part d'ordre expérimental et d'autre part d'ordre "théorique" . Nous récapitulerons les différentes causes d'incertitude qui affectent les mesures afin de tenter d'expliquer les écarts observés entre les énergies mesurées par les méthodes précitées .

1. Incertitudes d'ordre expérimental

a) Etalonnage du récepteur

L'incertitude sur le paramètre s a été évaluée au II. 3.2 et estimée à $3,5 \times 10^{-3}$ environ dans la région moyenne des mesures .

L'incertitude commise sur la détermination de la longueur d'onde tient compte : de la largeur de bande $\delta\lambda$ du faisceau d'électrons , du défaut de centrage de la plaque photographique , de la précision sur la mesure du diamètre des anneaux . D'autre part dans la formule

de Bragg nous avons fixé le paramètre a_0 de la maille du cristal Al : $a_0 = 4,0496 \text{ \AA}$ à 20°C ; TlCl : $a_0 = 3,838 \text{ \AA}$ à 20°C . Une étude (63) faite au laboratoire de Toulouse a montré que la température moyenne d'un objet situé sur le trajet du faisceau restait voisine de la température ambiante .

b) Mesure des intensités $I(s)$

- La mesure des intensités se ramène en fait à celle des densités optiques (mesurées à $1,25 \times 10^{-3}$) . Elle suppose en outre une parfaite linéarité dans la réponse du récepteur . Rappelons ici que le prélèvement de l'information "densité" sur la plaque photographique correspond en fait à la densité moyenne des points situés sur une circonférence de rayon $R + \Delta R$ (correspondant à $s + \Delta s$, ΔR étant la largeur de la fente d'analyse du microdensitomètre) .
- La valeur $I(s)$ de l'intensité diffractée est entachée d'erreur du fait que l'on ne peut pas tenir compte entièrement de la diffusion parasite et aussi à cause des légères modifications des conditions expérimentales qui se produisent lors de la prise des clichés , "diffusion par la cible" et "diffusion parasite" , (fluctuations du courant électronique ; fluctuations du débit du jet moléculaire , donc du nombre de centres diffusants ; écart entre les temps de pose) .
- Un autre élément qui intervient dans la mesure de $I(s)$ est celui qui est lié à la délocalisation du jet moléculaire et à la largeur du faisceau d'électrons . De ce fait le récepteur reçoit en un point M

la superposition des intensités dues à un grand nombre de centres diffusants correspondant à des valeurs légèrement différentes de s , ce qui se traduit par un chevauchement des systèmes d'interférences.

- Nous avons signalé que la structure du jet moléculaire était très mal connue. Dans les conditions expérimentales où nous opérons (densité moléculaire de la cible, 10^{18} à 10^{19} molécules/cm³) nous avons admis que la probabilité de diffusions multiples était négligeable. D'autre part nous supposons qu'il n'apparaît pas de phénomènes de condensation dans le jet, ce qui aurait pour conséquence de modifier la fonction d'interférence. Des études (64 - 65) faites au laboratoire ont montré qu'à ces pressions, et à la distance de la buse où se produisent les collisions, il n'était pas possible de mettre ce phénomène en évidence.
- La fonction $I(s)$ ne peut pas être obtenue en une seule opération, étant donnée la conception du diffractographe. Nous sommes obligés de procéder par étapes et de raccorder les différents domaines. Le facteur de raccordement n'est sensiblement constant que dans un domaine étroit correspondant aux mesures effectuées dans la région moyenne de la plaque photographique. La modification du facteur de raccordement se répercute sur la fonction globale $I(s)$.
- De la même façon, les critères de normalisation de la courbe expérimentale sur la courbe théorique sont prépondérants sur l'incertitude commise dans l'évaluation du terme ΔE_1 (et par conséquent celle de

l'énergie de liaison) . A titre d'exemple , pour la molécule CO_2 , une variation de 1‰ du facteur de normalisation entraîne une variation de l'ordre de 20‰ de l'énergie de liaison . Il s'ensuit que la normalisation ne peut pas être effectuée arbitrairement . Ceci peut expliquer les résultats trouvés par Bonham et Fink sur CO_2 ($\Delta E = - 4,14$ u.a) et N_2O ($\Delta E = - 3,27$ u.a) pour lesquels la normalisation a été faite à $s = 7,2 \text{ \AA}^{-1}$; et ceux que nous avons obtenus précédemment pour CO_2 ($\Delta E = (- 0,62 \pm 0,20)$ u.a) où la normalisation a été faite à $s = 5,8 \text{ \AA}^{-1}$).

2. Incertitudes d'ordre théorique

- La relation liant l'énergie potentielle moyenne de la molécule à l'intensité totale, a été établie sous les approximations de Born et de Morse . C. Tavard a montré que cette dernière était loin d'être justifiée aux grands angles de diffusion et qu'il fallait alors pour obtenir une meilleure représentation des phénomènes de diffraction faire appel à l'approximation de Bethe .
- Le traitement incomplet des corrélations dans les fonctions d'onde utilisées ne permet pas un calcul rigoureux des facteurs de diffusion atomiques .
- D'autre part les paramètres structuraux utilisés dans le calcul de l'intensité "Debye-Ehrenfest" influent légèrement sur le facteur de normalisation , et par conséquent sur l'énergie de liaison . Un cal-

cul effectué dans le cas des molécules NO et CO₂ a montré qu'une variation de 1‰ sur les paramètres entraînait une variation de l'ordre de 0,5‰ du terme ΔE_1 , laquelle est en partie compensée dans le calcul du terme ΔE_2 .

C O N C L U S I O N

Les résultats présentés dans cette étude ; qui porte sur un grand nombre de molécules confirment ceux obtenus par d'autres auteurs . Ils mettent en évidence la répercussion de la liaison chimique sur les intensités de diffraction , et montrent que la diffraction des électrons , loin d'atteindre la précision des méthodes spectroscopiques (dans le cas des petites molécules) , permet néanmoins de fournir une bonne estimation des énergies de dissociation . En cela elle s'avère très utile , et il est raisonnable de penser qu'elle peut dans le domaine de la chimie organique concurrencer les méthodes thermochimiques . Mais le succès de la diffraction des électrons par les gaz réside principalement dans le fait qu'elle constitue un puissant outil d'investigation pour tester les fonctions d'onde . Par exemple, le travail expérimental (66) de Fink et Bonham sur le néon , en excellent accord avec les calculs théoriques utilisant une fonction d'onde avec interaction de configurations en est une preuve . Les techniques de calcul s'améliorant , les fonctions d'onde moléculaires étant de plus en plus élaborées , une confrontation avec les résultats expérimentaux sur des molécules telles que celles étudiées dans ce travail devient alors fructueuse . Cependant , à ce niveau de précision atteint par la théorie doit correspondre une précision expérimentale équivalente . Cela exclut par conséquent les mesures effectuées

à partir de plaques photographiques , en raison des nombreux défauts qu'elles présentent . Il est donc nécessaire de s'orienter vers d'autres techniques , comme celle par exemple utilisée par Fink et Bonham (comptage des électrons) . C'est dans cette voie que nous sommes engagés actuellement. Mais là encore un gros effort reste à réaliser pour accroître la précision des mesures . D'autre part la possibilité de séparer les contributions élastiques et inélastiques doit permettre d'ouvrir un champ d'investigation important . La mesure des sections efficaces différentielles correspondantes permettrait d'atteindre les densités de charge du premier et du second ordre .

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - P. DEBYE , Ann. Physik 46 , 809 , (1915)
- 2 - P. DEBYE , Phys. Zeits , 31 , 419 , (1930)
- 3 - P. EHRENFEST , Amsterdam Acad. , 23 , 1132 , (1915)
- 4 - H. MARK et R. WIERL , Naturwiss , 18 , 205 , (1930)
- 5 - M. ROUAULT , Thèse de Doctorat , Paris 1939
- 6 - O. BASTIANSEN , O. HAASEL and E. RISBERG , Acta. Chem. Scand. 9 , 232 , (1955)
- 7 - A. ALMENNIGEN , O. BASTIANSEN , A. HAALAND and H.M. SEIP , Angew Cham. 4 , 819 (1965)
- 8 - L.O. BROCKWAY and I.L. BARTELL , Rev. Sci. Instr. , 25 , 569 , (1954)
- 9 - J. KARLE and I.L. KARLE , J. Chem. Phys. , 18 , 957 , (1950)
- 10 - Y. MORINO and E. HIROTA , J. Chem. Phys . , 23 , 737 , (1955)
- 11 - K. KUCHITSU , Bull. Chem. Doc. Japan , 40 , 490 et 505 (1967)
- 12 - H. HANSON , J. Chem. Phys. , 36 , 1043 - (1962)
- 13 - J. GEIGER , Z. Phys. , 181 , 413 , (1964)
- 14 - M. FINK et K. KESSLER , Z. Phys. , 196 , 1 et 504 (1966)
- 15 - M. FINK et K. KESSLER , J. Chem. Phys. 47 , 1780 et 3676 (1967)
- 16 - H.L. COX and R.A. BONHAM , J. Chem. Phys. , 47 , 2599 , (1967)
- 17 - R.A. BONHAM et H.L. COX , J. Chem. Phys. 47 , 3508 (1967)
- 18 - C. TAVARD , D. NICOLAS et M. ROUAULT , J. Chim. Phys. 64 , 540 , (1967)
- 19 - L.S. BARTELL and L.O. BROCKWAY , Phys. Rev. 90 , 833 , (1953)
- 20 - C. TAVARD , M. ROUX et M. CORNILLE , C.R. Acad. Sc. , 255 , 3386 , (1962)
- 21 - R.A. BONHAM and T. IJIMA , J. Chem. Phys. , J. Chem. Phys. 2 , 2612 , (1965)

- 22 - T. IIJIMA , R.A. BONHAM , C. TAVARD , M. ROUX et M. CORNILLE , Bull. Chem. Soc. Japan , 38 , 1757 , (1965)
- 23 - T. IIJIMA and R.A. BONHAM , Bull. Chem. Soc. Japan , 39 , 843 , (1966)
- 24 - A. GERVAIS et M. ROUAULT , C.R. Acad . Sc. , 265 , 602 , (1967)
- 25 - D.A. KOHL and R.A. BONHAM , J. Chem. Phys. , 47 , 1634 , (1967)
- 26 - L.S. BARTELL and R.M. GAVIN , J. AM. Chem. Soc. , 86 , 3493 (1964)
- 27 - L.S. BARTELL and R.M. GAVIN , J. Chem. Phys. , 43 , 856 , (1965)
- 28 - R.M. GAVIN and L.S. BARTELL , J. Chem. Phys. , 44 , 3687 , (1966)
- 29 - R.M. GAVIN and L.S. BARTELL , J. Chem. Phys. , 45 , 4700 , (1967)
- 30 - D.A. KOHL and L.S. BARTELL , J. Chem Phys. , 51 , 2891 et 2896 , (1969)
- 31 - C. TAVARD , Cah. Phys. , 20 , 397 , (1966)
- 32 - M. FINK and R.A. BONHAM , communication privée
- 33 - R.A. BONHAM , M. FINK and D.A. KOHL , communication privée
- 34 - R. MOCCIA , J. Chem. Phys. , 40 , 2164 - 2176 - 2186 , (1964)
- 35 - E.M.A. PEIXOTO , C.F. BUNGE and R.A. BONHAM , Phys. Rev. , 181 , 322 , (1969)
- 36 - M.L. GOLDBERGER and K.E. WATSON , Collision theory , J. Wilney - Sons , Inc. New York (1964)
- 37 - N.F. MOTT and H.F.W. MASSEY , The Theory of atomic Collisions - Third Edition Clarendon Press - Oxford (1965)
- 38 - M. BORN , Zeits . f. Physik , 38 , 803 , (1926)
- 39 - R.A. BONHAM , J. Chem. Phys. , 36 , 3260 n (1962)
- 40 - H.A. BETHE , Ann. Physik , 5 , 325 , (1930)
- 41 - I. WALLER and D.R. HARTREE , Proc. Royal . Soc. , 124 , 119 , (1929)
- 42 - P.M. MORSE , Phys. Zeits , 33 , 443 , (1932)
- 43 - C. TAVARD et R.A. BONHAM , J. Chem. Phys. , 50 , 1736 , (1969)

- 44 - M. ROUX et R. DAUDEL , C.R. Acad. Sc. Paris , 240 , 90 , (1955)
- 45 - M. ROUX , S. BESNAÏNOU et R. DAUDEL , J. Chem. Phys. , 53 , 218 et 939 (1956)
55 , 754 , (1958) et
57 , 53 , (1960)
- 46 - C. TAVARD , C.R. Acad. Sc. Paris , 270 , 777 , (1970)
- 47 - C. TAVARD et M. ROUX , C.R. Acad. Sc. Paris , 260 , 4933 , (1965)
- 48 - E. CLEMENTI , "Tables of Atomic Functions" I.B.M. Research Publications (1965)
- 49 - A. VEILLARD et E. CLEMENTI , J. Chem. Phys. , 49 , 2415 , (1968)
- 50 - R.C. VALENTINE , National Institute for Medical Research Mill Hill, London England
- 51 - P. DEBYE , Physik Zeits , 40 , 66 , (1939)
- 52 - R. BOUCHARD , D.E.S. Orsay , (1970)
- 53 - S. WEINBAUM , J. Chem. Phys. , 1 , 593 , (1933)
- 54 - A.G. GAYDON , Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules
Third Edition , Capmen and Hall Ltd. London , England (1968)
- 55 - R.A. BONHAM , M. FINK and D.A. KOHL , Communication privée
- 56 - A. JAEGLE , A. DUGUET et M. ROUAULT , J. Chim. Phys. , 67 , 687 , (1970)
- 57 - M. FINK and R.A. BONHAM , Communication privée
- 58 - K. KUCHITSU , Communication privée
- 59 - G. HERZBERG , Electronic Spectra of Polyatomic Molecules ,
D. Van Nostrand Company New York (1967)
- 60 - L.E. SUTTON , ed. "Tables of Interatomic Distances and Configuration in
Molecules and Ions" The Chemical Society , London (1958)
- 61 - SVEN J. CYVIN , "Molecular Vibrations and Means Square Amplitudes "
(Elsevier Pub. Co. , Amsterdam , (1968)
- 62 - K. KUCHITSU , J.P. GUILLORY and L.S. BARTELL , J. Chem. Phys. 49 , 2488 (1968)
- 63 - B. MARCHAIS , Thèse , Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse (1970)
- 64 - P. AUDIT , Thèse , Faculté des Sciences de l'Université de Paris (1969)
- 65 - A. JAEGLE , A. DUGUET , M. ROUAULT , C.R. Acad. Sc. Paris , 267 , 1081 (1968)
- 66 - M. FINK and R.A. BONHAM , Phys. Rev. , 187 , 114 (1969)

